Die Nahrungsmittel.

Literatur: J. König, Chem. d. menschl. Nahr.- u. Genußmittel, Berlin 1893. Ausführlichstes Werk, vollständigste Sammlung bisheriger Analysenresultate. — A. Hilger: Vereinbarungen, betr. Untersuchung u. Beurteilung von Nahrungs- u. Genußmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen. Herausgegeben im Auftrage der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie, Berlin 1885. — Berichte über die Versammlungen der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie. — Vierteljahrsschrift über d. Fortschritte auf d. Gebiete d. Chemie der Nahrungs- u. Genußmittel, Berlin 1886—1897. — Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1894—1898. — Ztschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußmittel, von v. Buchka, A. Hilger u. J. König, seit 1898. — Vereinbarungen z. einheitlichen Untersuchung u. Beurteilung von Nahrungs- u. Genußmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich. — Codex alimentarius austriacus. — Schweizerisches Lebensmittelbuch. — A. Bujard u. E. Baier: Hilfsbuch f. Nahrungsmittelchemiker, Berlin 1900. — F. Elsner: Die Praxis des Chemikers bei d. Unters. v. Nahrungsmitteln etc., Hamburg u. Leipzig 1899. — K. B. Lehmann: Die Methoden der praktischen Hygiene, Wiesbaden 1901. — Rupp: Untersuchung der Nahrungsmittel, Heidelberg 1900. — E. Wein: Agrikulturchemische Analyse, Stuttgart 1889.

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

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

Die animalischen Nahrungsmittel enthalten viel Eiweiß und Fett, wenig Kohlehydrate; die vegetabilischen vorwiegend Kohlehydrate neben geringen Mengen von Eiweiß und Fett. Die animalischen Nahrungsmittel sind fast vollständig ausnutzbar, bei den vegetabilischen dagegen ist die Ausnutzung des Eiweißes manchmal [1] eine recht mangelhafte, die Ausnutzung der N-freien Stoffe dagegen durchweg eine günstigere.

Die vegetabilischen Nahrungsmittel erfordern eine viel größere Verdauungstätigkeit; es hat dies seinen Grund hauptsächlich darin, daß

[1] Das Eiweiß der Leguminosen geht fast völlig in das Blut über, bei Genuß von Gemüsen, Kartoffeln etc. dagegen können bis zu 25% des genossenen Eiweißes den Körper wieder unbenützt verlassen.

ihre Nährstoffe in Zellen mit starken Hüllen (Cellulose) eingeschlossen sind und der Einwirkung der Verdauungssäfte widerstehen; außerdem übt die Cellulose einen Reiz auf die Darmwandung aus und bewirkt dadurch eine raschere Entleerung des Darmes, sodaß schon wegen der kürzeren Zeitdauer der Einwirkung der Säfte keine vollständige Ausnutzung möglich ist.

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

I. Animalische Nahrungsmittel.

1. Das Fleisch.

Literatur: C. Ph. Falk: Das Fleisch, Marburg 1880. — R. Ostertag: Handb. der Fleischbeschau, Stuttgart 1899. — Ad. Schmidt-Mühlheim: Handb. der Fleischkunde, Leipzig 1884. — Ad. Schmidt-Mühlheim: Der Verkehr mit Fleisch u. Fleischwaren und das Nahrungsmittelgesetz vom 14. Mai 1879.

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

Das Verhältnis von Muskelgewebe, Knochen und Fett im käuflichen Fleisch ist nach Friedel[1] folgendes: Auf 100 Teile Fleisch kommen im Mittel 8.4 T. Knochen, 8.6 T. Fett und 83.0 T. reines Muskelfleisch.

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

Wasser	75.8 %
Trockensubstanz	24.2 „
Eiweiß und leimgebende Stoffe	20.0 %
Fette	1.0 „
Asche und Extraktivstoffe . .	3.2 „

Chemische Bestandteile des Muskelfleisches. Den Wassergehalt des sorgfältig von Fett und Sehnen befreiten Fleisches verschiedener Schlachttiere fand P. Petersen[2] zwischen 71.93 % (Schweinefleisch) und 79.29 % (Kalbfleisch); 20 verschiedene Bestimmungen ergaben einen mittleren Wassergehalt von 76.2 %. — Der Wassergehalt des

[1] v. Voit, Unters. d. Kost in einigen öffentlichen Anstalten 23. — [2] Ztschr. f. Biol. 1871. **7**, 166.

frischen Fischfleisches ist größeren Schwankungen unterworfen. A. Almen[1] fand im frischen Fleische des Flußaals 52.78 %, A. Payen und C. D. Woods[2] im Fleisch der Seezunge 86.14 % Wasser. — Embryonales Fleisch kann bis zu 98 % Wasser enthalten.

An stickstoffhaltigen Substanzen finden sich im Muskelfleisch

a) von Proteinstoffen: Muskelfaser mit 13—18 % Myosin, dann Muskelalbumin, Serumalbumin, Globuline, Blutfarbstoff und Nukleine, Spuren von Enzymen, ferner 2—5 % leimgebendes oder Bindegewebe (Elastin, Collagen);

b) die nicht eiweißartigen Bestandteile des Fleisches: Antipepton oder Fleischsäure, Kreatin (0.07—0.32 %), in geringerer Menge Kreatinin, Hypoxanthin (Sarkin), Xanthin, Karnin. Spurenweise sind im Muskelfleische nachgewiesen: Harnstoff, Harnsäure,[3] Taurin, Leucin, Inosinsäure.

Nach P. Petersen[4] liegt der N-Gehalt bei dem frischen Muskelfleische unserer gewöhnlichen Schlachttiere zwischen 3.03 und 3.64 %, bei wasserfreiem Fleische zwischen 11.88 und 15.07 %. Für die einzelnen Fleischsorten ergaben sich folgende Mittelzahlen:

Rindfleisch	3.29 % N
Schweinefleisch	3.25 „
Hammelfleisch	3.15 „
Kalbfleisch	3.18 „
Pferdefleisch	3.48 „

Das Fischfleisch enthält im frischen Zustande 1.1—3.5 %, im wasserfreien Zustande 4.46—15.19 % Stickstoff.

Von stickstofffreien Substanzen sind im Muskelfleische gefunden: Glykogen (besonders reichlich im Pferdefleische und im embryonalen Kalbfleische), aus dem Glykogen gebildeter Zucker, ferner Inosit $C_6H_6(OH)_6$ = Hexahydrohexaoxybenzol (kein Kohlehydrat), die rechtsdrehende Fleisch- oder Paramilchsäure (Äthylidenmilchsäure = $CH_3.CH(OH).COOH$) und die Äthylenmilchsäure = $CH_2(OH).CH_2.COOH$, ferner Spuren von flüchtigen Fettsäuren (Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure).

Das sog. reine Muskelfleisch enthält stets noch Fett (0.5—4 %); dieses nicht oder wenig sichtbare Fett, welches ebenso zusammengesetzt ist, wie das sichtbare Fett, kann, da den Fetten der verschiedenen Tiere in Bezug auf Aussehen, Konsistenz, Schmelz- und Erstarrungspunkt etc. verschiedene Eigenschaften zukommen, zur Feststellung der Herkunft des Fleisches dienen.

Die Mineralbestandteile des Muskelfleisches, deren Menge 0.8 bis 1.8 % des ursprünglichen, 3.2—7.5 % des wasserfreien Fleisches beträgt, bestehen vorwiegend aus Kaliumphosphat, weniger Calcium- und Magnesiumphosphat und Chlornatrium.

---

[1] Analyse d. Fleisches einiger Fische. Upsala 1877; siehe auch A. Balland, Compt. rend. 1898. **126**, 1728. — [2] Compt. rend. **39**, 318. — [3] Harnstoff findet sich in größerer Menge im Fleische der Selachier (Rochen und Haie), Harnsäure im Fleische der Alligatoren. — [4] l. c.

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

Der frische Muskel reagiert amphoter, d. h. er zeigt für rotes Lakmoid eine alkalische (saures kohlensaures Natrium, Diphosphat), für Curcuma eine saure Reaktion (Monophosphat). Mit dem Eintritt der Totenstarre (Gerinnung des Myosins) wird die Reaktion sauer, nach allgemeiner Annahme infolge erhöhter Milchsäurebildung; zum Teil wird die saure Reaktion auch auf eine Umsetzung des Diphosphats in Monophosphat durch Milchsäure zurückzuführen sein.

Nach M. Ekunina (Journ. f. pr. Chem. 1880. **21,** 478) ist die postmortale saure Reaktion tierischer Gewebe die Folge der sofort nach dem Tode eintretenden Zersetzung durch Spaltpilze. Dabei treten zuerst flüchtige Fettsäuren auf, welche von der beginnenden Zersetzung des Eiweißes herrühren, bald darauf die von Glykogen herstammenden beiden Milchsäuren. Je reicher das Gewebe an Kohlehydraten ist, um so länger hält sich die saure Reaktion, so besonders bei der Leber, Lunge, den Muskeln. Bei Bruttemperatur verschwinden 20—40 Stdn. nach dem Tode die Milchsäuren und statt ihrer tritt Bernsteinsäure auf, bis schließlich bei allen Geweben die saure Reaktion in die alkalische übergeht infolge der nun vorwiegenden Zersetzung des Eiweißes und Bildung von viel Ammoniak.

R. Böhm (Pflügers Arch. 1880. **23,** 44 u. 1889. **46,** 265) u. B. Demant (Ztschr. physiol. Chem. 1879. **3,** 388) haben nachgewiesen, daß die beim Absterben des Muskels auftretende Milchsäure wenigstens nicht allein durch eine Spaltung des Glykogens entstanden sein kann; es sprechen Gründe dafür, daß auch gewisse Eiweißstoffe bei der Milchsäurebildung beteiligt sind.

Nach M. Siegfried (Ztschr. phys. Chem. 1895. **21,** 360 u. 1897. **22,** 575) ist auch die Phophorfleischsäure als eine weitere Muttersubstanz der Milchsäure anzusehen.

Die Rotfärbung des Muskels, welche auch nach völliger Entfernung des Blutes aus den Kapillaren bestehen bleibt, rührt von Hämoglobin her (W. Kühne[1]).

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

Die Schlachtabfälle. Dieselben machen einen beträchtlichen Teil (bis zu $^1/_3$) des Lebendgewichtes der Tiere aus und verdienen hinsichtlich ihres Nährwertes volle Beachtung.

Der Gehalt, der als Schlachtabfälle bezeichneten Organe (Leber, Niere, Milz, Lunge, Herz, Blut) an N-Substanz ist ein ganz bedeutender und kommt demjenigen des Muskelfleisches sehr nahe; derselbe besteht aber zum großen Teile aus leimgebenden Geweben, welche zwar

[1] Virchows Arch. 1865. **33,** 79.

nicht das Eiweiß ersetzen, aber doch eiweißersparend wirken. Außerdem enthalten die aufgeführten Organe ziemlich große Mengen Fett. Die drüsigen Organe (Leber, Niere etc.) unterscheiden sich von dem Muskelfleische chemisch hauptsächlich durch den größeren Gehalt an Nukleinstoffen. Das Blut ist durch seinen Gehalt an Blutfarbstoff ausgezeichnet. In den nervösen Organen finden sich in reichlicher Menge Lecithin und Cholesterin, sowie Protagon und seine Derivate, die Cerebroside.

Die Knochen bestehen aus dem leimgebenden Knochenknorpel, anorganischen Salzen (größtenteils Erdphosphaten) und Fett, das (mit etwas Albumin und Salzen) in den Kanälchen enthalten ist. Das in den Röhrenknochen befindliche Knochenmark enthält wenig Wasser (bis 6 %) und geringe Mengen Stickstoffsubstanz (bis 5 %); die Hauptmasse ist Fett.

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

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

Die Veränderungen des Fleisches bei der Zubereitung sind nach Liebig[1] die folgenden: Bringt man Fleisch in kaltes Wasser und erwärmt langsam, so geht ein Teil der Salze, das lösliche Eiweiß und andere Extraktivstoffe in das Wasser. Bei 56° gerinnt das in der Flüssigkeit gelöste Eiweiß, bei 70° auch das Hämoglobin; die Flüssigkeit wird klar, während sich ein braunes Gerinnsel abscheidet. Bei weiterem Erhitzen geht das Bindegewebe in Leim über, der teils in Lösung geht; sodann gerinnt auch das Eiweiß und das Hämoglobin des Fleisches. Je länger die Einwirkung des siedenden Wassers dauert, desto zäher und geschmackloser wird das Fleisch, desto besser aber die Fleischbrühe. Es ist jedoch ein Irrtum, zu glauben, daß das derartig „ausgekochte" Fleisch nicht mehr nahrhaft sei; es enthält noch weitaus den größten Teil seines Eiweißes; nur muß es durch Zufügen von Gewürzen, Salz etc. wieder schmackhafter gemacht werden.

Bringt man das Fleisch dagegen sofort in nicht zu viel siedendes Wasser und erhält dies im Sieden, so gerinnt das Eiweiß an der Ober-

[1] Liebigs Annalen, **62**, 253; **146**, 136.

fläche des Fleisches und verhindert nun den Austritt des Saftes; man erhält nun ein schmackhaftes Fleisch, aber eine schlechte Suppe.

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

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

Die beim Kochen des Fleisches mit Wasser erhaltene Fleischbrühe enthält nur geringe Mengen (ca. 2%) fester Substanzen, ihr Nährwert ist daher ziemlich bedeutungslos.[1] Dagegen stellt dieselbe ein ausgezeichnetes Genußmittel dar, welches infolge seines Gehaltes an Salzen die Tätigkeit des Verdauungsapparates anregt und daher besonders für Kranke und Rekonvaleszenten, deren Verdauung gestört ist, hohen Wert besitzt.

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

[1] Ztschr. f. Biologie 1876. **12**, 475.

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

Die **Verdaulichkeit** des Fleisches ist eine sehr gute. J. Ranke[1] konnte im Tag im Maximum 2000 g Fleisch verzehren und 1080 g zersetzen; Rubner[2] nahm 1435 g Fleisch und zerstörte nahezu alles. Nach ihm gehen von verzehrtem gebratenem Rindfleisch folgende prozentige Mengen in Kot ab:

	von 1435 g Fleisch	von 1172 g Fleisch
Trockensubstanz	4.7 %	5.6 %
Stickstoff . .	2.5 „	2.8 „
Asche . . .	15.0 „	21.2 „

J. Uffelmann[3] erhielt folgende Ausnützungswerte:

für Rehfleisch	97.6 %	des	Eiweißes	= 98.2 %
„ Fleisch eines alten Rindes	94.7 „	„	„	= 96.7 „
„ fettes Schweinefleisch . .	93.5 „	„	„	= 96.2 „

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

Das Fischfleisch wird nach Versuchen von W. O. Atwater[4] nicht schlechter verdaut als anderes Fleisch. Bei einem von ihm angestellten Versuche am Menschen wurden nicht ausgenutzt in Prozenten:

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

Siehe noch Gg. Lebbin, Über d. Nährwert des Rindfleisches bei den gebräuchlichsten Zubereitungsarten. Aerztl. Sachverständigen-Ztg. 1898. **4**, 437. — Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 575.

Veränderungen des Fleisches beim Aufbewahren; Zersetzung des Fleisches. Das Fleisch kann während seiner Aufbewahrung in mannigfacher Weise Veränderungen seiner Beschaffenheit erleiden. Beim Schlachten schon kann dasselbe mit Darminhalt, Galle etc. verunreinigt werden. Es kann fremdartige Geruchsstoffe annehmen, so von Tabakrauch, von Desinfektionsmitteln oder in Kühlkammern verwendeten Imprägnierungsstoffen (Chlor, Karbol, Karbolineum etc.).[5] Den Fleisch-

[1] Arch. f. Anat. u. Physiol. 1862, 311. — [2] Ztschr. f. Biologie 1879. **15**, 115. — [3] Handb. d. Hygiene 1889, 182. — [4] Ztschr. f. Biologie 1888. N. F. **6**, 16; siehe auch: M. Popoff, Ztschr. physiol. Chem. 1890. **14**, 524. — [5] Vergl. G. Popp, Chem. Ztg. 1896. **20**, 809.

waren können schädliche Metalle beigemischt werden (aus Konservenbüchsen, von schlechten Fleischzerkleinerungsmaschinen, unsauber gehaltenen Metallgeräten etc.). Das Fleisch kann bei unzweckmäßiger Aufbewahrung mit Fliegenlarven verunreinigt werden.[1] Beim Aufbewahren in feuchten, schlecht gelüfteten Räumen können sich Mikroorganismen auf dem Fleische ansiedeln: Schimmelpilze, Bacillus prodigiosus (Rotfärbung), Bacillus cyanogenus (Blaufärbung), Leuchtbakterien, Photobacterium Pfluegeri und andere (besonders auf Fischfleisch).

Die für die menschliche Gesundheit gefährlichsten Veränderungen des Fleisches werden aber durch die Fäulnisbakterien bewirkt.

Das Fleisch wird gewöhnlich erst nach der Lösung der Totenstarre verwendet, nachdem es teils durch die Wirkung der entstandenen Säuren (Lösung des Myosingerinnsels), teils, und zwar wohl am häufigsten, infolge beginnender Fäulnis seine ursprüngliche Zähigkeit verloren hat. Wird das Fleisch jedoch noch längere Zeit bei nicht zu niederer Temperatur und bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit aufbewahrt, so treten unter Mitwirkung niederer Organismen weitere Zersetzungen ein. Das Fleisch nimmt einen unangenehmen, ekelhaften Geruch und Geschmack an; die dunkelrote Farbe desselben geht in grau, grünlich und violett über; die derbe Konsistenz verliert sich, Fingereindrücke bleiben längere Zeit bestehen, das lockere Bindegewebe zwischen den Muskeln und Muskelbündeln zerfällt, sodaß das Fleisch auf der Schnittfläche porös erscheint, die Oberfläche wird schmierig (Bakterienauflagerungen), die Reaktion des Fleisches wird alkalisch; unter Umständen (bei sehr weitgehender Zersetzung) lassen sich anorganische Endprodukte des Zerfalls von Eiweißkörpern (Ammoniak, Schwefelwasserstoff etc.) nachweisen.[2]

Neben den sehr zahlreichen Produkten der Fäulnis von Eiweißkörpern treten in faulem Fleische, besonders faulen Würsten und Fischen — manchmal sogar in Fleisch, das äußerlich wenig oder gar keine Merkmale eingetretener Zersetzung zeigt — häufig eigentümliche Stoffe auf, Produkte der Lebenstätigkeit von Fäulnisbakterien (vor allem Bac. proteus Hauser, Bac. albus liquefaciens, Bact. vulgare, Bact. putidum etc.), die eine ausgesprochene Giftwirkung auf den menschlichen Organismus ausüben und Fäulnisbasen, Fäulnisalkaloide, Ptomaine genannt sind. L. Brieger[3] hat eine größere Anzahl wohl charakterisierter

[1] Die Stubenfliege, Musca domestica, und die Schmeißfliege, M. vomitoria, legen an frische und faulende tierische Stoffe ihre Eier, die in längstens 24 Stdn. auskriechen; die graue Fleischfliege, Sarcophaga carnaria setzt an faulende Objekte lebendige Larven, die am ersten Tage 1 mm, am zehnten Tage etwa 10 mm lang sind. — [2] Feinschmecker verlangen von dem Fleisch von Wild und Geflügel, daß es einen geringen, aber bereits deutlich durch Geruch und Geschmack erkennbaren Grad von Fäulnis besitze (haut-goût). — [3] Brieger, Untersuchungen über Ptomaine. Berlin, I. und II. Heft 1885, III. Heft 1886. Vergl. Hauser, Über Fäulnisbakterien . . . Leipzig 1885. Meyerhof, Ctrlbl. f. Bakter. 1898. **24**, 18. 55 u. 148. Levy, Hyg. Rundschau, 1895, 556. Hamburger, das. 1897, 415.

kristallinischer Fäulnisprodukte isoliert, so das Muskarin, Cholin, Kadaverin, Neurin, Putrescin etc. Diese von ihm nach F. Selmis Vorgang als Ptomaine bezeichneten Stoffe sind aber gewöhnlich in dem faulenden Material nur in sehr geringer Menge vorhanden und nur ein Teil derselben ist giftig; L. Brieger und O. Bocklisch haben erkannt, daß die Giftigkeit dieser Produkte weit hinter derjenigen der ursprünglichen Substanz zurückbleibt. Es ist demnach kaum anzunehmen, daß diese Basen das eigentlich Wirksame bei der Fleischvergiftung darstellen; als praktisch wichtige Giftstoffe müssen vielmehr eiweißähnliche Substanzen angesehen werden, die Toxalbumosen, die amorphen Stoffwechselprodukte der Bakterien, welche in faulenden Stoffen manchmal außerordentlich rasch, sogar schon vor der durch den Geruch erkennbaren Fäulnis auftreten. Brieger nennt jetzt die giftigen basischen Stoffe Toxine, die nicht giftigen Ptomaine. Die stärksten Gifte bilden sich im ersten Stadium der Fäulnis und werden mit dem Fortschreiten derselben rasch wieder zerstört.

Die typische Wurstvergiftung, Botulismus, Allantiasis wird durch einen anaerobischen Spaltpilz, Bac. botulinus van Ermengem, erzeugt.[1] Die Erkrankung wird stets bei Würsten mit hohem Wassergehalt, am häufigsten bei Blut- und Leberwürsten, nicht aber bei Trockenwürsten beobachtet.

Zur Verhütung von Wurstvergiftungen ist darauf zu achten, daß nur frisches Fleisch zu Wurst verarbeitet und daß die Wurstmasse nur in gründlich gereinigte Därme gefüllt werde, daß die Verarbeitung von verdächtigem oder gar schon verdorbenem Fleisch, wie es leider oft genug von seiten gewissenloser Metzger geschieht, möglichst verhindert, eventuell energisch gestraft werde. Das Publikum ist vor dem Genusse jeglicher in Zersetzung begriffener oder in Zersetzung übergegangener Fleischware zu warnen, ebenso auch vor dem Genusse stark gewürzter Ware, da Metzger, welche Wurst aus zersetztem Fleisch herstellen, diese, um den üblen Geschmack zu verdecken, stark zu würzen pflegen.

Die Ursache des Grauwerdens, des Verblassens des Blutfarbstoffes der Dauerfleischwürste an den Randpartien ohne erkennbare Abweichung in Geruch und Geschmack ist bis jetzt nicht genügend aufgeklärt.

C. Ph. Falk und H. Oppermann glauben, daß der von A. Serafini regelmäßig in Würsten vorgefundene Bacillus mesentericus, der aus den verwendeten, schlecht gereinigten Därmen stammt, die fragliche Farbenveränderung der Dauerfleischwürste verursache, weshalb sie empfehlen, die Därme mit Kaliumpermanganatlösung zu reinigen. Wahrscheinlich wird jedoch das Grauwerden der Würste auch noch durch andere Ursachen (rascher Wechsel in der Temperatur und der Feuchtigkeit der Luft in den Lagerräumen, hoher Wassergehalt der Wurst, zu hohe Temperatur beim Räuchern, mangelnde Reinlichkeit bei der Herstellung) begünstigt.

Vergl. A. Serafini, Arch. f. Hyg. 1891. **13**, 173. R. Emmerich, Ber. üb. d. 10. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Augsburg 1891, 70. C. Ph. Falk

[1] Das Wachstum des Bac. botulinus hört auf, wenn das Fleisch 6% Kochsalz enthält; durch $^1/_2$ stündiges Erhitzen auf 80° C. wird der Bazillus getötet und dessen Toxin unwirksam gemacht.

u. H. Oppermann, Ursache des Grauwerdens der Wurst und Beseitigung derselben. Ztschr. Nahr.-Unters. 1892. **6**, 329. G. Fr. Meyer, Untersuchungen üb. d. Grauwerden der Schlackwurst. Chem. Ztg. 1900. **24**, 3.

Das Wesen der Hackfleischvergiftungen ist nicht aufgeklärt; vielleicht handelt es sich um Zersetzungsvorgänge bakterieller Art, vielleicht ist auch die Ursache in ungeschickter Verwendung gesundheitsschädlicher Konserviersalze zu suchen.

Auch durch den Genuß fauliger Fische und Krustentiere (Miesmuschel, Mytilus edulis), durch Austern etc. sind Vergiftungen verursacht worden (Wilhelmshafen 1885). Gesunde, nicht giftige Muscheln werden giftig, wenn sie in unreines Wasser gesetzt werden; umgekehrt können giftige Muscheln entgiftet werden, wenn man sie eine Zeitlang in ganz reinem, frischem Wasser hält. Der Hauptsitz des Giftes ist die Leber dieser Tiere.

Aus giftigen Muscheln hat L. Brieger[1] das Mytilotoxin isoliert; auch hier sind wohl Toxalbumosen die hauptsächlich giftig wirkende Substanz.

Über Wurst- und Fischgift siehe noch: E. van Ermengem, Ctrlbl. Bakt. 1896. **19**, 442 u. **20**, 23; 1897. **21**, 11; Ztschr. f. Hyg. 1897. **26**, 1. — J. J. Suter, Die Fleischvergiftungen in Andelfingen und Kloten. Hyg. Tagesfragen. München 1879, 7. — Senkpiehl, Über Massenerkrankung nach Fleischgenuß. Inaug.-Diss. Berlin 1887. — G. Wesenberg, Beiträge zur Bakter. d. Fleischvergiftung. Ztschr. Hyg. 1898. **28**, 484. — W. Silberschmidt, Beiträge z. Frage der sog. Fleischvergiftung. Ztschr. Hyg. 1899. **30**, 328.

Konservierung des Fleisches; Fleischkonserven.

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

Die Konservierung des Fleisches kann geschehen:

1. **durch Trocknen,** d. h. Entziehung der den Fäulnisorganismen zu ihrem Wachstum nötigen Feuchtigkeit. Diese Methode wird meist, für sich oder in Verbindung mit anderen, zur Konservierung der Fische benützt. Der Stockfisch ist ein an der Luft getrockneter Schellfisch; er enthält ca. 16% Wasser und ca. 80% Eiweiß. Der Klippfisch ist ein gesalzener und getrockneter Schellfisch. Getrocknetes Fischfleisch wird auch gepulvert und als Fischmehl mit etwa 76% Eiweiß in den Handel gebracht.

Das in Streifen geschnittene und an der Sonne getrocknete Rindfleisch der Indianer Nordamerikas heißt Pemmikan, das gesalzene und dann getrocknete Fleisch der südamerikanischen Indianer Charque. Von letzterem unterscheidet man je nach der mehr oder weniger voll-

[1] l. c. **3**, 76.

kommenen Entfernung der Sehnen verschiedene Qualitäten; das am vollständigsten von Sehnen befreite Fleisch heißt Pato, dann folgt Manta, und das an Sehnen reichste Fleisch heißt Tassajo. Charque dulce ist mit Zucker eingeriebenes, getrocknetes Fleisch. Carne pura ist getrocknetes und gemahlenes Fleisch, das zur besseren Konservierung noch mit Kochsalz versetzt ist. Dies Fleischmehl kommt teils als solches, zum Teil mit Gemüse, Nudeln, Kakao etc. gemischt in den Handel.

Gepulvertes Fleisch (Fleischmehl, Fischmehl) verdirbt leicht durch Zersetzung des anhaftenden Fettes.

2. **Durch einfachen Luftabschluß.** Die Fleischstücke werden mit geschmolzenem Fett übergossen (Straßburger Gänseleberpasteten, Wildschwein), oder man gibt Fleisch in Büchsen, leitet Kohlensäure oder schweflige Säure ein und verlötet. Sardinen werden in Öl gelegt und in Büchsen luftdicht verschlossen.

3. **Durch Anwendung von Kälte.** Temperaturen von 0° C. und weniger verhindern die Entwicklung von Mikroorganismen, welche bei gewöhnlicher Temperatur rasch Fäulnis und Zersetzung des Fleisches herbeiführen.

Die einfachste Form der Anwendung von Kälte, die direkte Lagerung von Fleisch auf Eis, ist nicht, höchstens nur bei Fischen, zu empfehlen, weil das Fleisch auf dem schmelzenden Eise nicht austrocknet, ihm nicht gleichmäßig von allen Seiten Kälte zugeführt wird und weil schließlich die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß dasselbe von den Verunreinigungen des Natureises, event. auch pathogene Organismen aufnimmt.

Besser sind schon die Eisschränke, in welchen sich das Kühlmaterial (Eis) in besonderen Behältern aus Zink befindet, das Fleisch also nicht mehr mit dem Eis in unmittelbare Berührung kommt; dieselben leiden aber meistens an ungenügender Ventilation. Die Luft dieser Schränke ist feucht, daher auch die Oberfläche des Fleisches feucht bleibt und den mit der wärmeren, wasserreichen Außenluft eintretenden Fäulnisbakterien einen, wenn auch weniger günstigen Boden für ihre Lebenstätigkeit bietet. Immerhin genügen sauber gehaltene Eisschränke den Anforderungen des Haushaltes und kleinerer Betriebe. Für den längeren Transport mit Schiffen oder Eisenbahnen und für längere Aufbewahrung von frischen Fleisch bestehen Vorrichtungen, bei denen neben der niederen Temperatur auch die trocknende Wirkung der Luft zur Geltung kommt. Bei diesen dienen zur Aufnahme des Fleisches Kühlkammern, deren Wände mit schlechten Wärmeleitern (Filz, Pappe, Kork, Häcksel, tote Luft etc.) hergestellt bezw. ausgefüllt sind. In die Räume wird entweder Luft geleitet, die vor ihrem Eintritt durch Eis abgekühlt ist, oder es befindet sich in den Räumen ein System von Röhren, in denen Salzlösungen von − 10—20° C. zirkulieren, oder es wird durch sog. Kaltluftmaschinen komprimierte, getrocknete Luft eingeführt, bei deren plötzlicher Ausdehnung eine bedeutende Temperaturerniedrigung eintritt (Bell-Colemannsche Refrigeratoren besonders auf transatlantischen Schiffen verwertet). Durch die Zufuhr trockner Luft wird es ermöglicht, daß die Oberfläche des Fleisches austrocknet und unter Beihilfe der niederen Temperatur die Lebenstätigkeit der Fäulnisbakterien völlig hintangehalten wird.

Die Haltbarkeit des aufgetauten Fleisches ist eine geringe, da das kalte Fleisch, sobald es mit wärmerer Luft in Berührung kommt,

sich mit Wasserdampf beschlägt, welcher eine erhöhte Menge fäulniserregender Organismen mit sich führt.

Kühlhäuser sollen in möglichst freier reiner Umgebung gelegen, mit leichten Zuführungsverhältnissen und geschützten Abladeplätzen versehen sein. Vor allem ist für ausreichenden, den ganzen Raum treffenden Luftwechsel Sorge zu tragen. Die anstoßenden Räume dürfen nicht mit üblen Gerüchen (Schlachthaus, Viehstall) beladen sein. Riechendes Baumaterial (mit Teer, Karbolineum getränkte Balken, Isolierstoffe) sind nicht zu verwenden, da das Fleisch leicht Gerüche von denselben anzieht und festhält. Der Fußboden muß mit einem wasserdichten, leicht zu reinigenden Belag versehen, die Wandflächen müssen glatt undurchlässig und abwaschbar sein. Die Räume müssen hinreichend mit Licht versehen sein, damit jede Unsauberkeit sofort bemerkt werden kann.

4. **Kochen des Fleisches unter gleichzeitigem Luftabschluß.** Bei dieser Konservierungsmethode werden die Fäulniserreger durch Erhitzen getötet und der Zutritt neuer Keime durch sofortigen Verschluß der Gefäße verhindert.

Nach Appert (1809) werden die von Knochen und Fett befreiten Fleischstücke unter möglichster Vermeidung größerer Zwischenräume in Weißblechbüchsen gebracht und die mit einer kleinen Öffnung versehenen Deckel aufgelötet; die Gefäße werden nun 2—4 Stunden in ein Dampfbad gestellt, sodaß das Fleisch auch im Innern auf ca. 100° C. erhitzt wird; sodann werden die Öffnungen der Deckel sofort verlötet. Nach Angilbert erhitzt man die Büchsen in einer konzentrierten Lösung von Chlorcalcium bei ca. 110° C., wobei die in denselben enthaltene Luft durch Wasserdampf ausgetrieben wird. — Diese Methode findet hauptsächlich in Amerika und Australien Anwendung; die Präparate sind uns unter der Bezeichnung „Büchsenfleisch, Corned beef" genügend bekannt. Vielfach werden diesen Produkten noch konservierende Salze (Borsäure etc.) zugefügt.

Zu Büchsenfleisch wird das Fleisch von nicht gemästetem, oft sehr abgemagertem Vieh verarbeitet. Vergl. Ztschr. f. Milch- u. Fleischhygiene, 1899, 156.

5. **Zusatz von fäulniswidrigen Stoffen,** welche die Fäulniserreger töten oder sie wenigstens in ihrer Entwicklung aufhalten, indem sie die den Organismen notwendigen Nährstoffe in für diese nicht resorbierbare Verbindungen überführen.

Das in Haushaltungen, besonders auf dem Lande, am meisten ausgeübte, hier zu besprechende Konservierungsverfahren ist das **Einsalzen** und **Einpökeln.** Das Fleisch wird entweder mit Kochsalz (auch unter Zusatz von Salpeter zur Erhaltung der roten Farbe[1] eingerieben, in Fässer aufgeschichtet und mit Salz überdeckt (Einsalzen), oder man gießt die sog. Lake, eine ca. 25proz. Kochsalzlösung, über das in Pökel-

[1] Vergl. K. Kißkalt, Beiträge zur Kenntnis der Ursachen des Rotwerdens des Fleisches beim Kochen, nebst einigen Versuchen über die Wirkung der schwefligen Säure auf die Fleischfarbe. Arch. Hyg. 1899. **35,** 11. Über d. hier besprochene Zersetzung des Salpeters vergl. auch Ed. Polenske, Arb. Kais. Ges. 1893. **9,** 126.

fässer gelegte Fleisch (Einpökeln). Nach 6—8 Wochen ist das Fleisch durchgepökelt.

Der Fleischsaft löst das Salz auf, wobei eine Wasserentziehung stattfindet; außerdem dringt das geringe desinfizierende Eigenschaften besitzende Kochsalz in das Fleisch ein.

Um größere Fleischstücke in kürzerer Zeit mit der Salzlake zu imprägnieren, wird diese mit sog. Lakespritzen, d. h. Druckpumpen, welche mit einem Gummischlauche versehen sind, der in eine hohle Nadel endigt, in das Fleisch injiziert. Das darauf auch außen noch mit Salz eingeriebene Fleisch wird aufgestapelt; ein Teil der Lake sickert aus; nach 10—12 Tagen ist das Fleisch reif.

J. Morgan (Ende der 60. Jahre) und später Fjelstrup (1897) pressen die Lake durch das Schlagadersystem in den ganzen Körper des eben getöteten Tieres. Dieses wird gereinigt und gewaschen, dann wird der Brustkasten geöffnet und in die linke Herzkammer ein Schnitt gemacht, in diese eine Kanüle eingeführt und durch dieselbe mit einer Druckpumpe solange Lake eingepreßt, bis (nach Verdrängung des Blutes aus den Gefäßen) aus der ebenfalls geöffneten rechten Herzkammer die klare Salzlösung wieder abläuft. Nun werden die großen Blutgefäße unterbunden, das Tier nach dem Abkühlen ausgeschlachtet, das Fleisch mit Salz eingerieben und aufgestapelt. Diese Methode erfordert nur 4—5 Tage.

Von eingesalzenen, gepökelten Fleischwaren sind die bekanntesten das Pökelschweinefleisch, Pökelrindfleisch, Salzheringe, Sardellen.

Durch das Einsalzen oder Einpökeln verliert das Fleisch neben geringen Mengen von Eiweiß besonders Extraktivstoffe und von den Salzen vorzugsweise Kali und Phosphorsäure.[1] Pökelfleisch ist schwer verdaulich; ein längerer Gebrauch desselben kann Verdauungsstörungen nach sich ziehen (übermäßiger Salz- oder Salpetergehalt, etwa aus Nitraten entstandene Nitrite).[2]

Das Salzen und Pökeln wirkt nicht zerstörend auf etwa im Innern des Fleisches vorhandene pathogene Bakterien.[3]

Neben dem Salzen und Pökeln wird vielfach noch geübt das Einlegen des Fleisches in Essig mit oder ohne Zusatz von Gewürzen **(Beizen, Marinieren).**

Auch beim Beizen verliert das Fleisch von seinem Nährwert.

Zweckmäßig schlägt man das Fleisch in ein Tuch ein, gibt es in einen Topf, übergießt mit etwas Essig und bedeckt das Gefäß. Die Beizflüssigkeit wird zur Herstellung der Sauce verwertet.

Außer den genannten Substanzen (Salz, Salpeter, Essig) sind noch eine große Menge anderer Salze, Salzgemische und Konservierungsflüssig-

[1] E. Voit, Ztschr. f. Biologie 1879. **15**, 493. Ed. Polenske, Arb. Kaiserl. Ges.-Amt 1894. **9**, 126. F. Nothwang, Arch. f. Hyg. 1893. **16**, 80. 122. Beim Pökeln verliert das Fleisch mehr von seinen Bestandteilen als beim Einsalzen. Beim Pökeln gingen vom Eiweiß 2.14%, beim Salzen nur 1.3% verloren, von der Phosphorsäure beim Pökeln 50.1%, beim Salzen 33%. — [2] Vergl. Al. Serafini, Arch. f. Hyg. 1891. **13**, 173. A. J. Kunkel, Handb. d. Toxikologie 1899, 304. Grüter, Dissertation. Würzburg 1895. — [3] Siehe Al. Serafini und Ungaro, Hyg. Rundsch. 1890. **1**, 267. C. J. de Freytag, Arch. f. Hyg. 1890. **11**, 60. H. Beu, Centralbl. f. Bakt. 1890. **8**, 513. E. Stadler, Arch. f. Hyg. 1899. **35**, 40.

keiten vorgeschlagen worden, meist Präparate mit Borsäure, Borax, schwefligsauren Salzen und Salicylsäure.

Von Gasen und Dämpfen werden verwendet schweflige Säure, Stickoxyd, Alkohol-, Chloroform-, Formaldehyddämpfe. Über die Zulässigkeit einzelner Mittel sind die Ansichten geteilt.

Das gesalzene Fleisch wird vielfach noch geräuchert. Auch durch das **Räuchern** wird dem Fleische einerseits Wasser entzogen, anderseits aber wird die Oberfläche mit im Rauche enthaltenen konservierenden Stoffen (Kreosot, Phenol, Kresol, Karbolsäure, Essigsäure und anderen Produkten der trocknen Destillation) imprägniert; vielleicht findet auch eine teilweise Koagulierung des Eiweißes statt. Geräuchert werden: Rindfleisch (Zunge), Schweinefleisch (Speck, Schinken), Würste, Heringe, Aale, Lachs etc.

Zum Räuchern bedient man sich der Räucheröfen, welche mit Holz (Buchenspäne, Erlenholz, Wachholdersträuche sind am besten; Tannenholz, Torf, Kohle sind unbrauchbar, da sie den Geschmack stark beeinflussen) geheizt werden. Die meisten Fleischwaren werden langsam, d. h. tagelang bei 25° C., Knackwürste und Fische werden zuerst bei ca. 70, dann kürzere Zeit bei 100° C. geräuchert. Für den rascheren Konsum bestimmte Würste werden nach dem Räuchern zur Entfernung der Runzeln noch gebrüht.

Bei der sog. Schnellräucherei wird die Fleischware in eine Lösung von 1 T. rohem Holzessig und 2 T. Wasser getaucht. Man läßt die Flüssigkeit an einem warmen (22°) Orte abtropfen bezw. in das Fleisch eindringen und wiederholt das Verfahren noch zweimal. Der Holzessig enthält als konservierende Bestandteile neben Essigsäure auch Kreosot etc.

Statt des Holzessigs wird auch eine filtrierte Abkochung von Glanzruß verwendet.

Etwa im Fleisch vorhandene pathogene Bakterien werden durch das Räuchern nicht vernichtet; bei stark wasserhaltiger, nicht zuvor gepökelter Fleischware, werden auch Fäulniskeime nicht zerstört (A. Serafini, Ungaro, Ralozzi).

Unter **Wurst** versteht man konservierte Fleischwaren, hergestellt aus gehacktem Fleisch und anderen Bestandteilen des tierischen Körpers (Fett, Leber, Herz, Niere, Blut etc.), gemischt mit Wasser, Salz und Gewürz, unter Umständen auch mit Milch und Eiern. Die Aufbewahrung dieser Konserven geschieht in gereinigten Därmen (Saitlinge = Dünndarm vom Schaf oder Bock), Magen oder Blase verschiedener Schlachttiere, auch wohl in Pergamentpapier. Die Wurstfabrikation bezweckt also einerseits eine längere Konservierung des Fleisches, anderseits aber auch eine Verwertung von Schlachtabgängen im Verein mit minderwertigem Fleische.

Die Würste werden entweder frisch, roh oder gekocht gegessen, oder sie werden getrocknet oder geräuchert aufbewahrt. Wie ihre Bereitungsweise sehr verschieden ist, so auch ihre Benennungen.[1] Leider wird dieses beliebte Nahrungs-

[1] Die Instruktion für die Markt- und Bezirksinspektoren in München führt z. B. 31 verschiedene Wurstsorten auf.

mittel vielfach durch Beimischung fremdartiger Substanzen nicht nur entwertet, sondern auch in unverzeihlichem Leichtsinn (durch Zufügung von ungesundem, schlechtem Fleisch) geradezu zu einem gefährlichen Lebensmittel herabgesetzt.

Pasteten sind, wie die Würste, Gemenge von zerhacktem Fleisch, Fett und Gewürzen; zu ihrer Bereitung soll nur bestes Fleisch und Fett benutzt werden. Die als Leckerbissen bekannte Straßburger Gänseleberpastete besteht aus zerkleinerter Gänseleber, Gänsefett, Trüffeln und Gewürz.

Zum Zwecke längerer Aufbewahrung werden die Pasteten in Metall- oder Porzellangefäße luftdicht eingeschlossen, für den sofortigen Genuß wird die Pastetenmasse in sog. Blätterteig (aus Mehl, Eier, Butter) eingefüllt.

Siehe noch: H. Kämmerer, Über Konservierung von Fleisch und Fleischwaren. Ber. üb. d. 6. Vers. bayr. Chem. in München 1887, 8. Berlin, C. J. Springer. — Plagge und Trapp, Methoden der Fleischkonservierung. Berlin 1893 — F. Nothwang, Über den Salpetergehalt verschiedener Fleischwaren und über das Pökeln. Arch. f. Hyg. 1893. **16**, 122. — G. Popp, Über Mißstände bei Fleischkühlanlagen. Chem. Ztg. 1896. **20**, 809. — A. Serafini, Arch. f. Hyg. 1891. **13**, 173. — E. Polenske, Arb. Kais. Ges.-Amt 1894. **9**, 126 u. **11**, 533; ferner 1898. **14**, 684; 1899. **15**, 365. — Venzke und Schorer, Unters. der im Handel vorkommenden Fleischkonservierungsmittel. Fleischerzeitung 1893. **21**, Nr. 20. 21. 24 (Vierteljahrsschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1893. **8**, 173). — R. Ostertag, Handb. d. Fleischbeschau 1899, 821 u. 824.

Fleischpräparate; Fleischextrakt; Fleischpepton.

1. **Fleischextrakt.** Unter Fleischextrakt versteht man mehr oder weniger stark eingedickte, möglichst von Fett und Leim befreite Fleischbrühe; derselbe enthält somit die in Wasser löslichen Bestandteile des Fleisches und zwar:

an stickstoffhaltigen Bestandteilen vorwiegend die Fleischbasen Kreatin, Kreatinin, Xanthin etc. neben mehr oder minder großen Mengen von löslichen Eiweißkörpern (Albumosen) und geringen Mengen von Ammoniakverbindungen;

an stickstofffreien Stoffen hauptsächlich Milchsäure und Glykogen;

an Mineralstoffen besonders Phosphate und Chloride der Alkalien.

Die Fabrikation des Fleischextraktes wurde von J. v. Liebig angeregt und 1865 in Südamerika von Giebert durchgeführt. Frisches, mageres, von Fett und Sehnen tunlichst befreites und zerhacktes Fleisch wird entweder mit kaltem Wasser ausgezogen und die Lösung behufs Abscheidung des Eiweißes auf 75—80° erwärmt, oder das wie oben vorbereitete Fleisch wird direkt mit heißem Wasser ausgezogen, die Lösung filtriert und im Vakuum bis zur Sirupdicke eingedampft. Etwa 30 kg mageres Fleisch liefern 1 kg Fleischextrakt.

Die Fleischextrakte kommen sowohl im festen (mit 18—20 % Wasser), wie im flüssigen Zustande (mit ca. 65 % Wasser) im Handel vor; sie haben nicht die Bedeutung von Nahrungsmitteln, sondern sind als Genußmittel anzusehen.

Die früher von E. Kemmerich[1] ausgesprochene Ansicht, daß größere Mengen von Fleischextrakt giftig wirken (infolge der Kalisalze), wurde von K. B. Lehmann[2] widerlegt.

2. **Peptone.** Fleischpepton ist löslich gemachtes ganzes Fleisch; die wesentlichsten Bestandteile desselben sind die löslichen Eiweißstoffe, die Albumosen und Peptone.

Die Löslichmachung des Fleisches geschieht entweder durch Fermente (Pepsin, Pankreatin, Papayotin) oder (wie meistens) durch Wasser unter Druck für sich allein oder unter Zusatz von sehr verdünnten Säuren oder Alkalien. Die von der ungelöst gebliebenen Substanz befreiten, neutralisierten und eingedickten Lösungen sind die sog. Fleischpeptone (fluid meats) des Handels.

Wir unterscheiden mit J. König[3]

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

b) Pankreas-Peptone, durch Einwirkung von Pankreatin oder Trypsin auf Eiweißstoffe in alkalischer Lösung erhalten.

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

d) Fleischlösungen, erhalten durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf (Spaltung der Eiweißkörper durch Hydratation).

Auch die Peptone kommen im festen wie im flüssigen Zustande in den Handel.

In neuerer Zeit werden außer dem Muskelfleische auch andere tierische Eiweißstoffe (Kasein, Eiereiweiß etc.), sowie pflanzliche Eiweißstoffe (Weizenkleber) in Peptone übergeführt.

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

Über den Nährwert der Peptone siehe Seite 53.

3. **Suppenwürzen, Suppenkonserven.** In der Zusammensetzung den Fleischextrakten ähnlich sind die sog. Suppenwürzen, Bouillontafeln und viele der käuflichen Saucen. Sie bestehen vorwiegend aus Pflanzen- und Gewürzextrakten, enthalten aber vielfach Fleischextrakt und fast ausnahmslos große Mengen von Kochsalz; letzteres wird auch den reinen Fleischextrakten oft zugesetzt.

Sehr verbreitet und vielfach untersucht ist die japanische Soja, zu deren Herstellung das Mehl der Sojabohne (Dolichos [Soja] hispida) den Hauptbestandteil hergibt.

Über die Darstellung der Soja siehe Ztschr. landw. Gew. 1889. **9**, 44; Hilger, Vierteljahrsschr. üb. d. Fortschritte auf d. Gebiete d. Chemie d. Nahr.-

[1] Pflügers Arch. 1869. **2**, 49. — [2] Arch. f. Hyg. 1885. **3**, 249. — [3] J. König, Die menschl. Nahr.- u. Genußm. **2**, 178; Ztschr. anal. Chem. 1889. **28**, 191. Vergl. Rühle, Chem. Ztschr. 1901. **1**, 152. 179.

u. Genußm. 1890. **5**, 161. Nach J. Tahara u. M. Kitao[1] enthält die japanische Soja im Mittel 36.71% Trockensubstanz, 3.8 Zucker, 1.3 Dextrin, 19.45 Asche (größtenteils Kochsalz); außerdem ist etwas freie Säure vorhanden. — Hierher zu rechnen sind auch die bekannten Maggi-Präparate.

Als Suppenkonserven kommen eine Reihe von Präparaten in den Handel, welche Gemische sind:

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

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

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

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

Untersuchung und Beurteilung von Fleisch und Fleischwaren.

A. Zuständigkeit des Chemikers und des Tierarztes.

Die Beurteilung des Fleisches am lebenden Tiere, sowie die Beurteilung des Schlachtbefundes steht einzig und allein dem beamteten Tierarzte bezw. dem Fleischbeschauer zu, ebenso wird die Untersuchung, ob das Fleisch von einem gesunden oder kranken Tiere stammt, nur vom Tierarzte geführt.

Auch für die Bestimmung und Beurteilung der Tierspezies, für den Nachweis von embryonalem Fleisch, sowie den Nachweis von Fleischfäulnis ist in erster Linie der Tierarzt zuständig, doch kann hier die chemische Untersuchung das Urteil des Tierarztes zuweilen ergänzen.

Dagegen ist die Bestimmung des Nährwertes von Fleisch, der Nachweis von Konservierungsmitteln, von Metallen, Farbstoffen, fremdartigen Zusätzen (Mehl etc.) einzig und allein Sache des Chemikers.

Vergl. d. Ausführungsbestimmungen zum Fleischbeschaugesetze v. 5./6. 1900.

B. Chemische Untersuchung des Fleisches und der Fleischkonserven.

Zur Gewinnung einer richtigen Durchschnittsprobe für die Bestimmung der chemischen Bestandteile ist es nötig, das zu prüfende Fleisch fein zu zerkleinern und gut zu mischen.

[1] Rev. internat. scientif. 1889. **2**, 159.

1. **Bestimmung des Wassergehaltes.** Eine abgewogene Menge des sorgfältig zerkleinerten und gemischten Fleisches wird zunächst bei ca. 50° vorgetrocknet und schließlich bei 100—105° zur völligen Trockne gebracht. Zersetzung durch Sauerstoffaufnahme! [1]

2. **Bestimmung der Mineralbestandteile (Asche).** 5—10 g Substanz werden in gewogener Platinschale anfangs bei kleiner Flamme verbrannt. Öfteres Entfernen der Flamme für kurze Zeit beschleunigt die Verbrennung. Wiegen des erkalteten Rückstandes.

Eventuell wird die nach mäßigem Erhitzen noch vorhandene Kohle mit heißem Wasser ausgelaugt, das Ganze durch ein aschefreies Filter (oder ein Filter von bekanntem Aschengehalt) filtriert und mit wenig Wasser gewaschen. Das Filter mit dem Rückstande wird in der Platinschale getrocknet und vollständig verascht, dann wird das Filtrat nach dem Erkalten der Schale hinzugegeben, auf dem Wasserbade unter Zusatz von Ammonkarbonat eingedampft, nochmals schwach geglüht und nach dem Erkalten gewogen.

3. **Bestimmung einzelner Mineralbestandteile.**

a) Phosphorsäure. Eine abgewogene Menge der Fleischware wird in einer Platinschale verkohlt, die Kohle mit heißer verdünnter Salpetersäure ausgezogen, der Auszug abfiltriert, die Kohle wiederholt ausgewaschen und schließlich mit dem Filter verascht. Die Asche wird mit Salpetersäure befeuchtet, mit heißem Wasser aufgenommen und die Lösung zu dem in einem Becherglase von etwa 200 ccm Inhalt befindlichen ersten Auszuge gegeben. Die Flüssigkeit wird nun, zur Überführung etwa gebildeter Pyrophosphate in Orthophosphate, im Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen und, wie unten, mit Molybdänlösung versetzt.

Oder die vorschriftsmäßig gewonnene Asche wird mit etwas Soda und Salpeter geschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser und Salpetersäure aufgenommen und dann mit soviel Molybdänlösung [2] versetzt, daß die Flüssigkeit auf 0.1 g P_2O_5 nicht weniger als 50 ccm Molybdänlösung enthält. Der Inhalt des Becherglases wird im Wasserbade auf ca. 80—90° C. erhitzt, einige Stunden beiseite gestellt — die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit sei wasserklar —, filtriert und der Niederschlag mit Ammonnitratlösung [3] ausgewaschen. Man stellt

[1] Die Trockensubstanz wird für eine etwaige Bestimmung von Stickstoff, Fett, Stärke etc. aufgehoben. — [2] Molybdänlösung nach Wagner-Stutzer: 150 g molybdänsaures Ammon werden in möglichst wenig Wasser gelöst, 400 g Ammonnitrat hinzugefügt, die Flüssigkeit mit Wasser zu 1 Liter verdünnt und diese Lösung in 1 Liter Salpetersäure von 1.19 spez. Gew. langsam unter Umrühren eingegossen. Die so bereitete Lösung wird 24 Stdn. bei ca. 35° C. stehen gelassen, und falls ein gelber Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon entsteht, filtriert. — Der bei längerem Aufbewahren der Molybdänlösung entstehende gelbe Bodensatz besteht aus einer gelben Modifikation der Molybdänsäure. — [3] 150 g Ammonnitrat werden mit 10 ccm Salpetersäure (1.19 spez. Gew.) und Wasser zu 1 Liter

nun unter den Trichter ein frisches Becherglas, löst die an den Wandungen des ersten Glases haftenden Teile des Niederschlages mit 10proz. Ammoniak und filtriert durch das oben benützte Filter, wodurch zugleich der auf diesem befindliche Niederschlag gelöst wird. Das Filter wird mit $2^1/_2$ % Ammoniak ausgewaschen. Sodann neutralisiert man das überschüssige Ammoniak annähernd mit Salzsäure, läßt erkalten und setzt auf 0.1 g P_2O_5 tropfenweise unter Umrühren 10 ccm Magnesiamischung [1] hinzu. Nach Zugabe von weiterem $^1/_3$ Vol. Ammoniak läßt man den Niederschlag sich absetzen, filtriert ihn ab und wäscht aus bis zum Verschwinden der Chlorreaktion. Das Filter mit dem Niederschlage bringt man noch feucht in einen Platintiegel, verbrennt und wiegt die pyrophosphorsaure Magnesia. $Mg_2P_2O_7 \times 0.63757$ oder rund 0.64 $= P_2O_5$.

b) Chlor. Gewöhnlich genügt es, die Bestimmung des Chlors in der bei möglichst niedriger Temperatur ohne Zusatz hergestellten Asche vorzunehmen. Handelt es sich um große Genauigkeit, so muß die Substanz unter Zusatz von Natriumkarbonat verascht werden.

Das Clor bestimmt man sodann in der salpetersauren Lösung der Asche entweder

α) gewichtsanalytisch durch Fällung mit Silbernitratlösung. ($AgCl \times 0.2472 = Cl$) oder

β) maßanalytisch nach J. Volhard [2] oder in der wäßrigen neutralen Lösung nach Mohr [3].

4. **Bestimmung des Fettgehaltes (Ätherextraktes).** Extraktion einer abgewogenen Menge der gepulverten wasserfreien Substanz (von 1) mit wasserfreiem (über Natrium destilliertem) Äther oder niedrig siedendem Petroläther in geeignetem Extraktionsapparate (Fig. 1 u. 2) bis zur Erschöpfung. Abdunsten oder Abdestillieren des Äthers aus dem Extraktionskölbchen, einstündiges Trocknen des Rückstandes im Wassertrockenschrank, Erkaltenlassen und Wiegen.

Fig. 1.

Fig. 2.

Vergl. O. Franke, Ztschr. f. Biologie 1897. N. F. **17**, 549; Ztschr. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 129.

Die Prüfung des Fettes auf seine Herkunft, auf Säuregehalt etc.

---

gelöst. — Statt dieser Lösung wird auch wohl eine verdünnte Molybdänlösung (1 T. der vorstehenden Lösung + 3 T. Wasser) benutzt. — [1] Magesiamischung: 55 T. kristall. Chlormagnesium und 70 g Chlorammonium werden in 650 ccm Wasser und 350 ccm 10 proz. Ammoniak gelöst. — [2] Liebigs Ann. d. Chem. **190**, 1; Ztschr. analyt. Chem. 1879. **18**, 271. — [3] Mohr, Lehrbuch der Titriermethode.

erfolgt nach den unter „Butterfett" angeführten Methoden, am besten in dem mit leichtsiedendem Petroläther ausgezogenem. Siehe auch Otto Klein, Über das Verhalten des Olivenöls in Fischkonserven, Ztschr. f. angew. Chem. 1900, 559.

5. Bestimmung des Stickstoffs bezw. der Stickstoffsubstanz. Nach Kjeldahl:[1] Ca. 1 g Trockensubstanz wird in einem etwa 250 ccm fassenden Rundkölbchen (Zersetzungskolben aus Kaliglas) mit 20 ccm reiner konz. Schwefelsäure und einem Tropfen metallischem Quecksilber anfangs gelinde (Schäumen!), später zum Sieden erhitzt. bis die Flüssigkeit farblos geworden, die Oxydation beendet ist. Prüfung durch Zusatz von wenig fein gepulvertem Kaliumpermanganat (Grünfärbung). Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, spült in einen Erlenmeyerschen Destillationskolben, macht mit ausgekochter Natronlauge (300 g nitratfreies NaOH in 1 Liter Wasser) stark alkalisch, fügt eine dem zugesetzten Quecksilber mehr als entsprechende Menge Schwefelkaliumlösung (40 g K_2S in 1 Liter) hinzu, bis die Flüssigkeit schwarz erscheint, gibt einige Körnchen Zink in den Kolben (Wasserstoffentwicklung, Verhinderung des Stoßens) und destilliert das durch die Natronlauge frei gemachte Ammoniak unter Anwendung eines Kühlers (der mit einem Reitmeirschen Destillationsaufsatz und mit einem Vorstoße versehen ist, Fig. 3) in eine Vorlage, welche 25 ccm $^1/_2$ Norm. Schwefelsäure enthält. Den Vorstoß läßt man in die vorgelegte Schwefelsäure eintauchen, bis Wasserdämpfe in die Vorlage übergehen; später ist ein Eintauchen nicht mehr nötig. Wenn das Stoßen der kochenden Flüssigkeit beginnt, ist sicher alles Ammoniak überdestilliert. Man spült den Vorstoß ab und titriert nach Zusatz von Lackmustinktur die überschüssige Schwefelsäure mit $^1/_2$ Normal-Alkali zurück.

Fig. 3.

Berechnung:

Angew. Trockensubstanz = 0.741 g

10 ccm $^1/_2$ Norm. H_2SO_4 entsprachen = 9.8 ccm des verwendeten Alkali;

1.0 ccm Alk. = 1.02 ccm $\frac{H_2SO_4}{2}$

[1] Ztschr. analyt. Chem. 1883. **22**, 366. Weitere Literatur siehe: J. Ephraim, Sammlung der wichtigsten Originalarbeiten über Analyse der Nahrungsmittel. Leipzig 1895, 21; ferner Vereinbarungen f. d. Deutsche Reich, I. Heft, 3.

Vorgelegt waren . . . . . 20 ccm $^1/_2$ Norm. H_2SO_4
Zur völligen Sättigung dieser 20 ccm waren
nach der Destillation noch nötig 12.2 ccm
obiger Lauge, welche entsprechen $12.2 \times 1.02 = 12.44$ ccm $^1/_2$ Norm. Alk.
Von d. NH_3 waren somit verbraucht . . 7.56 ccm $^1/_2$ Norm. H_2SO_4

1 ccm $^1/_2$ Norm. $H_2SO_4 = 0.007$ g N; 7.56 ccm entsprechen = 0.05292 g N, welche enthalten waren in 0.741 g Substanz; 100 g Substanz enthalten also 7.14 g N.

Durch Multiplikation des N mit 6.25 erhält man die Menge Stickstoffsubstanz.

Bei Fleisch wird die Stickstoffsubstanzmenge auf diese Weise meist zu hoch gefunden, daher man den N-Gehalt als solchen angibt und als Stickstoffsubstanz die Differenz der Summe Wasser + Fett + Asche von 100.

6. Bestimmung der wasserlöslichen Extraktivstoffe, des Bindegewebes und der Muskelfaser.[1]

Wiederholtes Extrahieren von etwa 50 g fettfreiem, zerkleinertem Fleisch mit kaltem Wasser; Abfiltrieren der Lösung, Waschen des Rückstandes und Auffüllen des Filtrates auf 1000 ccm.

Von diesem Filtrate werden abgemessene Mengen verwendet zur Bestimmung

a) der Gesamtmenge der Extraktivstoffe und der Mineralstoffe: Eindampfen von 50 oder 100 ccm in einer Platinschale, zweistündiges Trocknen bei 100—105° C., Wägen, Veraschen und nochmaliges Wägen.

b) Des gesamten gelösten Stickstoffs nach Kjeldahl wie unter 5.

c) Des Eiweißstoffes: Abscheidung des Eiweißes durch längeres Kochen, Sammeln desselben auf einem gewogenen Filter, Waschen mit Alkohol und Äther, Trocknen und Wägen, Verbrennen zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl. Die Differenz zwischen der Gesamtmenge des gelösten Stickstoffs und dem so gefundenen Eiweißstickstoff gibt die Menge des Nichteiweißstickstoffs.

Das Bindegewebe bestimmt man in dem Rückstande von der Kaltwasserextraktion. Derselbe wird wiederholt längere Zeit mit Wasser gekocht, und in aliquoten Teilen der auf 1000 ccm gebrachten Filtrate der Gesamtrückstand und der Stickstoff wie oben bestimmt.

Unter der Annahme, daß das Bindegewebe 18% Stickstoff enthält, berechnet man die Menge desselben durch Multiplikation des gefundenen Stickstoffs mit 5.55.

Die als Rückstand der Auskochung noch verbliebene Muskelfaser wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit warmem Alkohol gewaschen, mit Äther entfettet, getrocknet und nach dem Wägen verascht. Die Differenz zwischen dem Gesamtrückstande und der Asche ergibt die Menge der Muskelfaser.

7. Nachweis von Pferdefleisch.[2]

1. Nach W. Niebel[3] durch Nachweis und Bestimmung des Glykogens, da Fleisch von Rindern, Schweinen und Schafen nur wenig oder gar kein Glykogen enthält. In Rindfleisch wurde bis 0.204%, in Pferdefleisch 0.373—1.072% Glykogen nachgewiesen. Die Bestimmung zerfällt in 3 Teile:

a) Bestimmung des Glykogens nach R. Külz[4] und E. Brücke[5].

50 g von anhaftendem Fett möglichst befreites und zerhacktes Fleisch werden in einer Porzellanschale in 200 ccm kochendes Wasser gebracht und eine halbe Stunde unter Ersatz des verdunstenden Wassers im Sieden erhalten. Dann gießt man vorsichtig die Flüssigkeit ab, zerreibt den Rückstand ohne Verlust möglichst fein, bringt ihn in die Flüssigkeit zurück, fügt 2 g Kalihydrat hinzu und läßt auf

[1] Nach E. Kern und H. Wattenberg, Journ. f. Landw. 1878, 549 u. 610. — [2] Vergl. Vereinbarungen f. d. Deutsche Reich, **1**, 31, sowie die amtliche Anweisung im Nachtrage. — [3] Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhygiene, Berlin 1891. **1**, 185 u. 210. — [4] Ztschr. f. Biol. 1886. **22**, 161. — [5] Sitzungsber. d. Wiener Akademie d. Wiss. 1874, Abt. 2, **63**.

dem Wasserbade eindunsten, bis das Volumen etwa 100 ccm beträgt. Ist noch nicht alles gelöst, oder ist auf der Oberfläche eine Haut vorhanden, so bringt man den Inhalt der Schale in ein Becherglas und erhitzt bei aufgelegtem Uhrglase, bis völlige Lösung erfolgt ist (4—8 Stdn.). Die erkaltete Flüssigkeit neutralisiert man mit Salzsäure und setzt abwechelnd tropfenweise Salzsäure und Kaliumquecksilberjodidlösung (Brückes Reagens) zu. Der Niederschlag enthält alles Eiweiß (Pepton etc.); man filtriert ihn ab. Ist das Filtrat nicht klar, sondern milchig, so versetzt man nach Pflüger[1] die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen 96—98 proz. Alkohol, läßt den Niederschlag sich vollkommen absetzen, hebt oder filtriert den Alkohol ab. Man löst den Niederschlag in 2 proz. Kalilauge, neutralisiert und fällt von neuem mit Salzsäure und Kaliumquecksilberjodid, solange noch ein Niederschlag entsteht. Letzterer wird nun abfiltriert, noch feucht in einer Schale mit Wasser verrührt, dem einige Tropfen Salzsäure und Kaliumquecksilberjodid zugefügt sind und nochmals auf das Filter gebracht. Diese Behandlung wird viermal wiederholt. Zu den vereinigten Filtraten gibt man unter Umrühren das doppelte Volumen 96 proz. Alkohols, dekantiert nach 12 Stunden und filtriert. Den Niederschlag löst man in wenig warmem Wasser, versetzt nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Salzsäure und Kaliumquecksilberjodid, um Spuren von Eiweiß zu entfernen, filtriert und fällt das Filtrat wieder mit Alkohol. Das gefällte Glykogen wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, zuerst mit Alkohol, dann mit Äther, zuletzt noch mit absolutem Alkohol gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen.

Das so gewonnene Glykogen muß[2] ein amorphes weißes Pulver sein; die wäßrige Lösung desselben muß eine starke weiße Opaleszenz zeigen; die Lösung muß mit Jod eine burgunderrote Färbung geben, darf Fehlingsche Lösung nicht reduzieren und weder Stickstoff noch Asche enthalten.

b) Bestimmung des Zuckers. 100 g des wie bei a) vorbereiteten Fleisches werden mit Wasser behandelt und in einem aliquoten Teile des auf ein bestimmtes Volum gebrachten Filtrates in üblicher Weise der Zucker bestimmt. Siehe Tabelle III am Schluß!

c) Bestimmung der fettfreien Trockensubstanz. Man bringt 2 g der zu untersuchenden Probe in eine Mischung von Alkohol und Äther, läßt $^1/_2$ Stunde darin, filtriert und wäscht mit Äther nach. Der Rückstand wird auf 100° erwärmt, wieder mit Äther gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen. Der so erhaltene Rückstand ist fettfreie Trockensubstanz.

Wenn die Summe der auf Traubenzucker umgerechneten Glykogenmenge (162 T. Glykogen = 180 T. Traubenzucker; Glykogen × 1.1 = Traubenzucker) und des gefundenen Traubenzuckers 1 % der fettfreien Trockensubstanz der Fleischware übersteigt, so ist nach Niebel der Nachweis von Pferdefleisch als erbracht anzusehen.

Nach W. Niebel (l. c.) ist die quantitative Bestimmung des Glykogens und Zuckers nicht erforderlich; es liegt Pferdefleisch vor, wenn die Fleischware eine braunrote Farbe besitzt und Glykogen enthält, das die obigen Eigenschaften zeigt.

Das Verfahren von W. Bräutigam und Edelmann (Pharm. Centralbl. 1893. **34**, 557 und 1894. **35**, 60) ist unsicher. Vergl. W. Niebel (l. c.), Drechsler, W. Bräutigam u. Edelmann (Ztschr. Fleisch- u. Milchhygiene 1895. **5**, 110 u. 107).

Siehe ferner A. Bujard, Zur Stärke- und Glykogenbestimmung in Wurstwaren, Forschungsber. 1897. **4**, 47 und über die Bestimmung des Glykogens die Arb. von: Jos. Weidenbaum, Arch. f. ges. Phys. 1899. **75**, 113 — E. Pflüger, das. 120. — E. Pflüger u. J. Nerking, das. **76**, 531 — E. Pflüger, das. 543; G. Breustedt, Arch. Pharm. 1899. **237**, 637. — A. Gautier, Compt. rend. 1899. **129**, 701 — A. Desgrez, Bull. sciences pharmacol. 1900. **2**, 207. — E. Pflüger, Arch. Physiol. 1900. **80**, 351 und **81**, 1. — J. Nerking, das. 1900. **81**, 8.

---

[1] Arch. d. ges. Physiol. 1893. **53**, 491. — [2] Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhygiene 1895. **5**, 86; Vierteljahrsschr. d. Chem. d. Nahr.- u. Genußm. 1895. **10**, 1.

2. Nach A. Hasterlik[1]. Aus 100—200 g von anhaftendem Fett möglichst befreitem, feingehacktem Fleisch wird nach dem Trocknen mit Petroläther das zwischen den Muskelfasern abgelagerte Fett extrahiert und in diesem nach Verjagen des Petroläthers die Jodzahl bestimmt. Beträgt diese 80 (nach der amtlichen Anweisung 70), und mehr, so ist die Anwesenheit von Pferdefleisch erwiesen. Die Jodzahl von Pferdefleischfett beträgt 79.7—85.5, die für Rindfleischfett 49.7—59.4. — Verf. hat diese Probe für Fleischkonserven benutzt; bei Prüfung von Wurstwaren bezw. Fleischmischungen ist sie nicht sicher.[2] Vergl. R. Frühling, G. Baumert, Ztschr. angew. Chem. 1896, 352 u. 412. Über d. Nachw. von Pferdefleisch siehe noch: Th. Bastien, Journ. Pharm. Chim. 1898 [6] **8**, 540 u. 1899 [6] **9**, 54. — Ferd. Jean, Anal. chim. anal. 1899. **4**, 81.

8. Nachweis von embryonalem Fleisch.

Dasselbe enthält 85% und mehr Wasser. Eine Wasserbestimmung kann daher den Befund des Tierarztes unterstützen.

9. Nachweis von Verdorbensein; Erkennung und Nachweis der Fleischfäulnis.

Der Nachweis der Fleischfäulnis ist in erster Linie Sache des Tierarztes. — Über beginnende Fäulnis entscheidet meist am sichersten und ehesten der Geruchssinn.[3] Bei eingetretener Fäulnis geht die grau- bis braunrote Farbe des Fleisches in graugrün bis grünviolett über, und zwar zunächst an den Sehnenspiegeln. Faulendes Fleisch verliert seine derbe Konsistenz, Fingereindrücke bleiben längere Zeit bestehen. Rauchwaren (Schinken etc.) können äußerlich normal erscheinen, im Innern jedoch verdorben sein.[4] Frisches, gesundes Fleisch reagiert sauer, verdorbenes, faulendes Fleisch alkalisch infolge des unter dem Einflusse von Fäulnisbakterien entstandenen Ammoniaks. Auf den Nachweis von freiem Ammoniak stützt sich folgende von W. Eber[5] vorgeschlagene Methode des Fäulnisnachweises:[6]

Ein Reagensglas von 2 cm Durchmesser und 10 cm Länge wird mit etwa 1 ccm Reagens (Mischung von 1 T. reiner Salzsäure, 3 T. 96proz. Alkohol und 1 T. Äther) beschickt, verkorkt und einmal geschüttelt. Dann wird ein erbsengroßes Stückchen des zu prüfenden Fleisches auf geeignete Weise (am Platindraht) schnell in das mit den Salzsäure-Alkohol-Ätherdämpfen gefüllte Glas gesenkt, sodaß sein unteres Ende etwa 1 cm oberhalb der Flüssigkeit bleibt, auch die Wände nicht berührt werden. Bei Gegenwart von Ammoniak bildet sich rasch ein Nebel, der sich an der Probe herabsenkt und diese umhüllt.

---

[1] Ber. üb. d. 11. Vers. bayr. Chemiker, Lindau 1893; Forschungsber. 1994. **1**, 127. — [2] Das Fett in der Wurst absorbiert infolge allmählicher Oxydation immer weniger Jod (Niebel). — [3] Zuweilen (bei Schlackwurst und Salzfleisch) tritt der üble Geruch erst beim Kochen hervor. — [4] Kann oder will man solche Ware nicht durchschneiden, so stößt man ein reines Wasser hinein, läßt etwa 5 Min. stecken und zieht es dann heraus; war die Ware innen faulig, so hat das Wasser den Geruch angenommen. — [5] Arch. f. wiss. u. prakt. Tierheilk. 1891. **17**. — [6] Aus der durch Bläuung von rotem Lackmuspapier erkannten Alkaleszenz allein auf Fäulnis zu schließen ist nicht angängig, da auch frische Organe, Blut, Lymphextravasate Milz, Pökelfleisch und geräucherte Schinken alkalisch reagieren, ferner auch bei faulenden Objekten zuweilen saure oder amphotere Reaktion auftreten kann.

Die Probe darf nicht kälter sein als das Reagensglas (Verdichtung der Reagensdämpfe), der Raum, in dem die Probe ausgeführt wird, darf kein freies Ammoniak enthalten. — Fäulnis bei Lakeobjekten (Pökelfleisch, marinierte Heringe, Sardinen etc.) kann wegen des häufig normal anwesenden Trimethylamins durch die Salmiakprobe nicht nachgewiesen werden. — Bei großen Fleischstücken müssen auch Teile aus dem Innern untersucht werden. — Vergl. Glage, Zur Salmiak-Fäulnisprobe. Ztschr. d. Fleisch- u. Milchhyg. 1899. **9**, 83.

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

Fäulnis von Büchsenfleisch. Bei gut konserviertem Büchseninhalt ist infolge der Kondensation der Wasserdämpfe nach dem Verlöten der Deckel nach innen gedrückt; bei schlecht eingekochten, in Zersetzung übergegangenen Konserven ist der Deckel durch die Fäulnisgase nach außen getrieben. Solche Büchsen werden zuweilen wieder angebohrt und nochmals gekocht; es findet sich dann eine zweite Lötung vor; nach der Öffnung findet man die Gallerte verfärbt und verflüssigt, wobei übler Geruch und Geschmack oft fehlen.

Bei stark vorgeschrittener Fäulnis des Fleisches treten gewisse Fäulnisprodukte auf (aromatische Oxysäuren, Indol, Skatol, Phenol), auf deren Nachweis die in den deutschen Vereinbarungen (I. Heft, 34) angeführte Methode der Erkennung und des Nachweises der Fleischfäulnis von Eug. Baumann, F. Hoppe-Seyler[1] und A. Kossel[2] beruht.[3]

Vergl. C. Mai, Wann ist eine Fleischware als verdorben zu beanstanden? Ztschr. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 18.

Die Prüfung des Fettes auf Verdorbensein geschieht nach den bei „Butter" angegebenen Methoden in dem mit Petroläther ausgezogenen Fette.

10. **Nachweis der Fäulnisalkaloide.**

a) Die Ptomaine sind bisher nur in einzelnen Fällen (Miesmuschel) als die Träger der Giftwirkung von Fleisch erkannt worden; es kommt daher ihrem Nachweise nur eine untergeordnete Bedeutung zu. Außerdem ist ihre Isolierung und Charakterisierung nur mit großen Mengen Material und meist nur unter Zuziehung physiologischer Versuche möglich.

Ihre Ermittelung geschieht nach der von L. Brieger[4] benutzten Methode.

---

[1] Hoppe-Seilers Handb. d. physiologisch- u. pathologisch-chemischen Analyse, Berlin 1893, 157. — [2] Vereinbarungen für das Deutsche Reich, I. Heft, 34. — [3] Meines Erachtens ist in diesem Stadium der chemische Nachweis überflüssig! — [4] Untersuchungen über Ptomaine, Berlin 1886, III. Heft, 18.

Nach Brieger werden die fein zerkleinerten Massen mit schwach salzsäurehaltigem Wasser einige Minuten gekocht; dann filtriert man vom Unlöslichen ab und dampft das Filtrat zur Sirupdicke ein. Der Sirup wird mit 96 proz. Alkohol aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit warmer alkoholischer Bleiacetatlösung versetzt. Der Bleiniederschlag wird abfiltriert, das Filtrat zum Sirup eingedampft und nochmals mit 96 proz. Alkohol erschöpft. Der Alkohol wird verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, filtriert und das Filtrat mit wenig Salzsäure zur Sirupskonsistenz eingeengt. Dieser Sirup wird mit Alkohol erschöpft, und mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung gefällt. Man läßt 24 Stdn. stehen, kocht nun den Quecksilberchloridniederschlag mit viel heißem Wasser aus, filtriert heiß und wäscht mit heißem Wasser aus. Ungelöst bleiben die Quecksilberverbindungen der Albuminate und Peptone, während die Quecksilberdoppelverbindungen der Amidoverbindungen in heißem Wasser gelöst bleiben.

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

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

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

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

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

Vergl. K. Tamba, Studien über das Verhalten der Ptomaine bei forensisch-chemischen Arbeiten. Inaug.-Diss., Erlangen 1886.

b) Der Nachweis des Mytilotoxins in den giftigen Miesmuscheln kann in folgender Weise geführt werden.

1. Man präpariert aus einer Muschel die Leber heraus und bringt sie unter die Haut eines Kaninchens.

2. Man kocht etwa 20 Stück zerquetschter Muscheln mit 200 ccm schwach salzsäurehaltigem Wasser, dekantiert, dunstet die Lösung bei mäßiger Temperatur auf dem Wasserbade ein, nimmt den Rückstand mit Alkohol auf, dunstet wieder ein und spritzt einen Teil des Rückstandes einem Kaninchen unter die Haut.

Enthielten die Muscheln Gift, so tritt in beiden Fällen der Tod des Kaninchens ein.

3. Bei genügendem Material versucht man die Reindarstellung des Mytilotoxins nach Brieger[1] und führt den Nachweis durch Analyse, Schmelzpunkt des Golddoppelsalzes (182°) und Giftigkeit der Base.

[1] Deutsche med. Wochenschr. 1885, Nr. 53.

Die Erkennung von Krebsen, welche erst einige Zeit nach dem Tode abgekocht wurden und in denen durch beginnende Fäulnis giftige Stoffe gebildet sein können, beruht darauf, daß lebende Krebse, in siedendes Wasser gebracht, ihren Schwanz so krümmen, daß er dem Bauche anliegt, wogegen bei solchen, die schon einige Zeit abgestorben waren, der Schwanz die gestreckte Lage beibehält.

Tote Fische sind als ungenießbar zu betrachten, wenn das Auge den Glanz verloren hat, die Cornea getrübt erscheint, die roten Kiemen blaß geworden sind, das Fleisch Fingereindrücke annimmt und die Schuppen leicht abgehen.

11. **Nachweis von Konservierungsmitteln.**[1]

a) Salicylsäure. Die zerkleinerte oder zerquetschte Masse wird entweder mit 50proz. Alkohol extrahiert, die alkoholische Lösung mit etwas Kalkmilch zur Verjagung des Alkohols eingedampft, der wäßrige Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt.

Oder die Masse wird wiederholt mit verdünnter Sodalösung ausgekocht, die Auszüge mit Äther vom Fett befreit, eingeengt, filtriert, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Chloroform ausgeschüttelt und die Salicylsäure mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung (Violettfärbung) nachgewiesen.

Über die quantitative Bestimmung von Salicylsäure siehe W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschr. anal. Chemie 1899. **38**, 292.

b) Salpeter. Etwa 20 g Substanz werden mit Äther- oder Petroläther entfettet, dann mit heißem Wasser ausgezogen. In der abfiltrierten Flüssigkeit prüft man auf Salpeter mit den bekannten Nitratreagentien (Diphenylamin oder Brucin mit konz. Schwefelsäure). Geringe Mengen können z. B. bei Wurst von zugesetztem Wasser herrühren.

Der Salpetergehalt wird quantitativ festgestellt, indem man nach Rabuteau[2] den wäßrigen Auszug mit Bleiacetat fällt, das Filtrat entbleit, filtriert, zur Trockne verdampft und mit Alkohol extrahiert, wobei die Nitrate fast rein zurückbleiben. Man löst sie in Wasser und bestimmt in der Lösung die Salpetersäure nach Ulsch (siehe unter „Wasser") oder im Nitrometer von Lunge.

c) Borax und Borsäure. Eine genügend große zerkleinerte Menge Substanz (20 g) wird entfettet und dann mit Wasser hinreichend gekocht. Die abfiltrierte Flüssigkeit wird unter Zusatz von Soda eingedampft; der Rückstand in wenig Salzsäure gelöst und in letztere Lösung ein Streifen Curcumapapier getaucht. Das Papier trocknet man auf einem Uhrglase bei 100°. War Borsäure anwesend, so ist das eingetauchte Curcumapapier rot[3]; die rote Farbe geht, durch Auftragen eines Tropfens Natronlauge in grün über.

---

[1] Vergl. d. amtl. Anweisung im Nachtrage. — [2] Gaz. med. de Paris, 1874. — [3] Konzentrierte HCl gibt auch mit Curcumatinktur eine kirschrote Färbung, welche aber auf Wasserzusatz sofort verschwindet und beim Eintrocknen in Braun übergeht.

Oder man feuchtet die zerkleinerte Substanz mit Soda an und verkohlt dieselbe; der Rückstand wird verrieben, mit Salzsäure stark angesäuert und in die Lösung ein Streifen Curcumapapier gelegt etc.

Über die quantitative Bestimmung der Borsäure und über die Trennung von Borsäure und Borax siehe Ad. Beythien und H. Hempel, Ztschr. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 842. — Ed. Polenske, Arb. Kaiserl. Ges. 1900. **17**, 5. 61.

d) Schwefligsaure Salze. Die schweflige Säure wird in einer hinreichend großen Menge Fleisch, wie bei „Wein" angegeben, bestimmt.

Vergl. H. Kämmerer, Forschungsberichte 1895, 257.

e) Formaldehyd. Etwa 20 g werden zerkleinert und mit kaltem Wasser extrahiert, von den vereinigten Auszügen destilliert man $^1/_4$ Raumteil ab:

α) 10 ccm des Destillates werden mit 2 Tropfen einer ammoniakalischen Silberlösung (Auflösen von 1 g $AgNO_3$ in 30 ccm Wasser, Versetzen mit verdünntem Ammoniak, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich gelöst hat, Auffüllen der Lösung mit Wasser auf 50 ccm) versetzt; nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln entsteht bei Gegenwart von Formaldehyd eine schwarze Trübung (B. T. Thomson [1]).

β) 1 Tropfen des Destillates wird mit 1 Tropfen Ammoniak auf einem Objektträger verdampft; es hinterbleiben charakteristische Kristalle von Hexamethylentetramin. Diese Verbindung gibt mit Quecksilberchlorid, Phosphormolybdänsäure etc. charakteristisch kristallisierende Doppelverbindungen (Romyn [2]).

γ) Mit Peptonlösung und konz. Schwefelsäure versetzt, zeigt das formaldehydenthaltende Destillat eine Blaufärbung (H. Droop-Richmond und L. Kidgell Boseley [3]).

δ) Eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung färbt sich mit formaldehydenthaltendem Destillat rot (S. Rideal [4]).

Siehe noch: Ferd. Jean, Annal. chim. anal. 1899; Ztschr. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 900. — Karl Neuberg, Berl. Ber. 1899. **32**, 1961. — C. Arnold u. C. Mentzel, Chem. Ztg. 1902. **26**, 246; Ztschr. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. **5**, 353.

f) Fluornatrium. Die Fleischware wird verascht und mit geschmolzenem Phosphorsalz in einer offenen Glasröhre geglüht; es entwickelt sich Flußsäure, welche Fernambukholz strohgelb färbt (Marpmann [5]). Siehe auch unter „Bier".

12. **Nachweis von Farbstoffen.**

Manchmal werden Fleisch und Fleischwaren (Wurst) mit fremden Farbstoffen (Fuchsin, Karmin, Azofarbstoffen) gefärbt. Ein Verfahren, welches in jedem Falle die stattgehabte künstliche Färbung sicher aufdeckt, ist zur Zeit nicht vorhanden; es sind daher nachstehend die

[1] Chem. News. 1895. **71**, 247. — [2] Pharm. Ztg. 1895. **40**, 407. — [3] The Analyst. 1895. **20**, 154. — [4] Das. 1895. **20**, 157. — [5] Centralbl. Bakteriol. I. Abt. 1899. **25**, 309.

gebräuchlichen Methoden des Nachweises von fremden Farbstoffen in Fleischwaren aufgeführt.

a) Die Erkennung von Fuchsin geschieht nach H. Fleck[1] durch Extraktion der zerkleinerten Probe mit Amylalkohol, Abdestillieren der filtrierten Auszüge bis auf $^1/_{10}$ ihres Volums, Eindampfen des Destillationsrückstandes im Wasserbade zur Verjagung des Amylalkohols, Lösen des Rückstandes in Petroläther. Die Lösung wird mit absolutem Alkohol, unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) im Scheidetrichter geschüttelt, wobei sich der Petroläther mit dem Fett über die alkoholische Fuchsinlösung schichtet. Das Ausschütteln mit Petroläther wird 4—5 mal wiederholt, dann die alkoholische Fuchsinlösung aus dem Scheidetrichter abgelassen und mit überschüssiger Ammoniaklösung versetzt. Das sich abscheidende Ammonsulfat wird abfiltriert, das entfärbte oder schwach gelblich gefärbte Filtrat in einer tarierten Platin- oder Glasschale zur Trockne verdunstet und gewogen. Nach Fleck werden 80—85 % des zur Färbung verwendeten Materiales wieder gewonnen.

b) Zum Nachweise von Teerfarbstoffen überhaupt extrahiert man[2] die zerkleinerte Substanz mit Äthyl- oder Amylalkohol. Die gefärbte Lösung filtriert man, versetzt mit 10 ccm einer 10proz. Kaliumbisulfatlösung und kocht in derselben längere Zeit einen weißen Wollfaden; färbt sich dieser rot, so war ein Teerfarbstoff vorhanden.

c) Karmin kann der Fleischware durch Ammoniak entzogen und durch Alaunlösung gefällt werden.

A. Klinger und A. Bujard[3] kochen 20 g gut zerkleinerter Wurst mit wäßrigem Glyzerin (1 : 1) aus, wobei, wenn Cochenillefarbstoff vorhanden war, bald eine rotgefärbte Lösung gewonnen wird, wogegen bei Abwesenheit dieses Farbstoffs das Glyzerin sich höchstens gelblich färbt. Man wiederholt das Auskochen event. mit größeren Mengen Wurst, filtriert den erkalteten Auszug und prüft die völlig klare und fettfreie Glyzerinlösung spektroskopisch. Auch kann man aus der Lösung den Karminlack fällen, diesen auf einem Filter sammeln und durch Lösen desselben in wenig Weinsäure eine konz. Lösung des Farbstoffes gewinnen, mit der die üblichen Reaktionen angestellt werden können.

Nach H. Bremer[4] läßt sich Karmin nicht immer durch Äthyl- oder Amylalkohol oder durch Alkohol und Glyzerin ausziehen; wohl aber gelingt die Lösung durch eine schwach mit Weinsäure oder Salzsäure angesäuerte Mischung von gleichen Teilen Glyzerin und Wasser; die gelbe Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak wieder karmoisinrot; nach vorherigem Zusatz von wenig Alaun läßt sich aus der Lösung das Karmin als Lack mit Ammoniak fällen.

Auch O. Schweissinger[5] sowie Ed. Späth[6] gelang es nicht immer,

[1] Korr.-Bl. d. Ver. analyt. Chem. **3**, 77. — [2] Nach den Vereinbarungen f. d. Deutsche Reich, I, 37. — [3] Ztschr. angew. Chem. 1891, 515. — [4] Forschungsber. üb. Lebensm. 1897. **4**, 45. — [5] Pharm. Ctrlbl. 1886. **27**, 441. — [6] Das. 1896. **37**, 743.

durch Extraktion mit Äthyl- und Amylalkohol oder mit ammoniakalischem Alkohol den zweifellos vorhandenen fremden Farbstoff in Lösung zu bringen. Von ihnen, wie auch von G. Marpmann[1] wurde daher die mikroskopische Prüfung der Wurstwaren auf Farbstoffe empfohlen. Ed. Späth[2] empfiehlt ferner die zerkleinerte Wurstmasse $^1/_4$ Stunde lang im Wasserbade mit einer 5 proz. Lösung von salicylsaurem Natron zu behandeln, die Lösung nach dem Erkalten zu filtrieren, auf die Hälfte einzudampfen und sodann den Farbstoff auf Wolle zu fixieren.

Reinsch[3] gelang die Fixierung des Farbstoffs auf Wolle erst nach Entfernung des größten Teiles der Salicylsäure durch zweimaliges Ausschütteln der mit Salzsäure angesäuerten Salicylatlösung mit Äther.

Die von H. Weller und M. Riegel[4] besprochene Verbindung des Blutfarbstoffes mit Salzen, welche bei mit Salpeter behandelten Wurstwaren zuweilen eine geringe Färbung des Extraktionsmittels verursacht, läßt sich auf Wolle nicht fixieren.

Die durch Zusatz von Zucker, Salpeter, schwefligsauren Salzen bedingte Färbung des Fleisches (Salzungsröte) verschwindet schon beim Kochen des Fleisches.

Vergl. auch: A. Juckenack u. R. Sendtner, Über das Färben u. d. Zusammensetzung der Rohwurstwaren des Handels etc. Ztschr. f. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 177. — Ed. Polenske, Über das Verhalten von Borsäure, schwefliger Säure und künstlichen Farbstoffen in Dauerwurst. Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt 1900. **17**, 568. — Ed. Späth, Der Nachweis künstlicher Färbung in Würsten. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 1020.

13. **Nachweis von Stärke[5] in Wurstwaren.** Ein Mehl- oder Stärkezusatz ist erwiesen, wenn sich die frische Schnittfläche der Wurst beim Betupfen mit Jodjodkalilösung blau bis schwarzblau färbt oder wenn die fettfreie Masse oder die wäßrige Abkochung nach Zusatz von Jodlösung eine deutliche blaue oder schwarzblaue Färbung zeigt und die mikroskopische Prüfung fremde, nicht von zugesetztem Gewürz herstammende Stärke erkennen läßt.

Behufs quantitativer Bestimmung der Stärke werden etwa 20 g der hinreichend zerkleinerten und gut gemischten Wurstmasse in einer Platinschale bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Wasserbestimmung!). Die Trockensubstanz wird in einen Extraktionsapparat gebracht und mit Äther entfettet. Den entfetteten Rückstand befreit man von Äther, verreibt denselben, bringt ihn mit Wasser in einen Kolben und kocht eine halbe Stunde (Vorsicht, Schäumen!), um die Stärke zu verkleistern. Sodann läßt man auf 60° C. erkalten, gibt, um die verkleisterte Stärke

[1] Ztschr. angew. Mikrosk. 1895. **1**, 71. — [2] Pharm. Ctrlbl. 1897. **38**, 884. — [3] Ztschr. öff. Chem. 1900, 485. — [4] Forschungsber. 1897. **4**, 204. — [5] Dieselbe kann vorhanden sein in Form von Weizen-, Roggen-, Kartoffelstärke, ferner in Form von getrocknetem Brot und Semmelmehl, Gries etc. In neuerer Zeit wird statt Mehl auch Albumin verwendet. Vergl. J. Drossbach, Forschungsber. 1895, 172; Ztschr. öffentl. Chem. 1899. **5**, 199.

in Lösung zu bringen, 0.1—0.2 g Diastase[1] oder 15 Tropfen Diastaselösung[2] zu, und hält etwa 5 Stunden bei 60—65° C. Nun kocht man die Flüssigkeit noch einmal auf (Abscheidung von Eiweißstoffen), filtriert durch Asbest in einen 150 ccm-Kolben, wäscht mit wenig heißem Wasser aus,[3] versetzt das Filtrat mit Tonerdebrei, füllt mit Wasser auf 150 ccm auf und läßt den Niederschlag sich absetzen. Dann filtriert man 75 oder 100 ccm ab, und invertiert diese mit 10 ccm 25 proz. Salzsäure (spez. Gew. 1.125)[4] durch dreistündiges Erhitzen am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Natronlauge (300 g NaOH in 1 Liter) oder festem kohlensaurem Natron fast neutralisiert, eventuell filtriert und mit Wasser auf 100 bezw. 150 ccm gebracht.

In je 25 oder 50 ccm dieser Lösung wird die Dextrosemenge nach Allihn bestimmt. Siehe Tab. III am Ende des Buches.

Dextrose × 0.9 = Stärke.

Von der gefundenen Stärke sind 0.5% für etwa vorhandene Gewürzstärke in Abzug zu bringen; im allgemeinen beträgt die Menge derselben nur 0.1—0.2%.

Vorstehendes Verfahren ist nur bei Fleischwurst verwendbar.

Einfacher und nicht minder genau ist das Verfahren von J. Mayrhofer[5], das auf der Unlöslichkeit der Stärke in alkoholischer Kalilauge beruht, durch welche Zucker, Eiweiß, Fett etc. gelöst werden:

10—20 g Wurst (je nachdem die Jodreaktion mehr oder weniger Stärke anzeigte) werden zerkleinert, in einem Becherglase mit 50 ccm 8 proz. alkoholischer Kalilauge übergossen und das Gefäß mit einem Uhrglase bedeckt auf ein kochendes Wasserbad gesetzt. Nach kurzer Zeit ist die Wurstmasse aufgelöst (der Auflösung kann durch Zerdrücken der festen Teile mit einem Glasstabe nachgeholfen werden); man verdünnt sodann mit dem 2—3fachen Volumen heißen 50 proz. Alkohols, läßt absitzen, filtriert durch Asbest

[1] Diastase nach C. J. Lintner (Ztschr. f. ges. Brauw. 1886, 474): Man digeriert 1 T. Grünmalz mit 2—4 T. 20 proz. Alkohols 24 Stdn lang, saugt den Auszug ab und fällt ihn mit dem doppelten bis $2^1/_2$ fachen (nicht mehr) Volumen absoluten Alkohols. Man läßt den Niederschlag absitzen, gießt die überstehende Flüssigkeit ab und bringt ersteren auf ein Filter. Nach dem Absaugen des Alkohols zerreibt man den Niederschlag in einer Porzellanschale mit absolutem Alkohol, bringt ihn nochmals auf ein Filter, wäscht mit absolutem Alkohol und saugt letzteren ab. Nun verreibt man den Niederschlag mit Äther, saugt wiederum ab und trocknet ihn schließlich im Vakuum über Schwefelsäure. — [2] Diastaselösung: 2 kg frisches Grünmalz werden in einem Mörser mit einer Mischung von 1 Liter Wasser und 2 Liter Glyzerin übergossen und durchgemischt, dann 8 Tage stehen gelassen. Die Flüssigkeit wird sodann abgepreßt und filtriert. Das Filtrat wird mit dem 2—2.5 fachen Vol. Alkohol gefällt, der Niederschlag abfiltriert, mit Alkohol und Äther behufs Entwässerung ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und für den Gebrauch in glyzerinhaltigem Wasser gelöst. — [3] Der Filtrationsrückstand ist auf ungelöste Stärke zu prüfen. — [4] Oder 6 ccm HCl vom spez. Gew. 1.19 (=38.8 proz.). — [5] Forschungsber. üb. Lebensmittel etc. 1896. **3**, 141 und 429; 1897. **4**, 48. A. Bujard, das. 1897. **4**, 47. J. Mayrhofer, Ber. üb. d. 20. Jahresvers. d. fr. Ver. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Feldafing 1901, 45.

(Trichter + Asbest) und wäscht noch zweimal mit heißer alkoholischer 8 proz. Kalilauge, sodann mit heißem 50 proz. Alkohol nach, bis das Filtrat auf Zusatz von Säure vollkommen klar bleibt und nicht mehr alkalisch reagiert. Nunmehr gibt man den Filtrationsrückstand in das ursprüngliche Gefäß zurück und erwärmt mit etwa 60 ccm wäßriger 8 proz. Kalilauge auf dem Wasserbade eine halbe Stunde unter öfterem Umschütteln. Nach dem Erkalten säuert man mit Essigsäure an, bringt den Inhalt des Becherglases samt Filter in einen 100 ccm-Zylinder und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Man läßt absitzen, filtriert und fällt in einem aliquoten Teile der Lösung die Stärke (+ Glykogen) durch Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol von 96 Gew.-%. Den Niederschlag läßt man sich absetzen, gießt die Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter (oder einen mit Asbest beschickten, gewogenen Goochschen Tiegel), digeriert den Rückstand mehrmals mit 50 proz. Alkohol bei 65°, filtriert jedesmal nach dem Absetzen, wobei man möglichst wenig von dem Niederschlage auf das Filter bringt, bis das Filtrat etwa 150 ccm beträgt (und beim Verdampfen auf dem Uhrglase keinen Rückstand hinterläßt). Dann bringt man den Niederschlag mit Alkohol von 96 % auf das Filter, verdrängt den Alkohol mit Äther und trocknet bei 100° C. bis zur Gewichtskonstanz.

Siehe noch: R. Hefelmann, Zur Beurteilung des Stärkegehaltes der Leberwurst. Ztschr. öff. Chem. 1901. **7**, 43.

14. Nachweis von Metallen.

Handelt es sich um den Nachweis von Metallen, welche von den Betriebsgeräten oder bei Konserven (Büchsenfleisch) von der Lötung oder Gummidichtung herrühren können, so zerstört man, falls sich nicht schon mit der Lupe Metallkügelchen herauslesen lassen, die Fleischmasse mit Salzsäure und chlorsaurem Kali unter Erwärmen und verfährt nach den Regeln der gerichtlichen Analyse.

Siehe noch: A. Halenke, Die Verwendung der Kjeldahlschen Methode zur Zerstörung der organischen Substanz. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 128. — F. Wirthle, Üb. d. Zinngehalt von Fleischkonserven. Chem. Ztg. 1900. **24**, 263. — A. Rössing, Trennung von Kupfer, Blei, Antimon u. Zinn etc. Ztschr. analyt. Chem. 1902. **41**, 1. — Über den Gehalt von Konserven an Blei, Zinn, Zink siehe: Roeser, Ztschr. Nahr.- Unters. Hyg. 1895. **9**, 314. — R. Kayser, Forschungsber. 1894. **1**, 63. — H. Bekurts, Apoth.-Ztg. 1896, 584. — J. E. Alen, Chem. Ztg. 1891. **15**, 1714. — Holz, Apoth.-Ztg. 1898, 6.

Beurteilung von Fleisch und Fleischwaren.

Die Beurteilung von Fleisch und Fleischwaren auf Zulässigkeit für den menschlichen Genuß und Gesundheitsschädlichkeit ist in erster Linie Sache des Arztes bezw. Tierarztes.

Da faulendes Fleisch ein äußerst giftiges Nahrungsmittel vorstellt,[1] muß jedes in Geruch, Farbe, Aussehen, Konsistenz etc. veränderte Fleisch, als verdächtig und möglicherweise gesundheitsschädlich vom Verkehr ausgeschlossen werden. Fleisch mit sog. Hautgoût ist im Handel

[1] Fäulnistoxine werden auch durch das übliche Kochen des Fleisches nicht unschädlich gemacht (Scholl).

nicht zu dulden, Liebhabern solcher Ware ist es ja unbenommen, das Fleisch privatim reifen zu lassen.

Leuchtendes Fleisch soll nicht gesundheitsschädlich sein, es ist aber ein ekelhaftes, verdorbenes Nahrungsmittel, und die Möglichkeit der Anwesenheit schädlicher Organismen nicht ausgeschlossen. Auch verschimmeltes Fleisch ist ekelhaft und als verdächtig anzusehen.

Zur Herstellung von Würsten soll nur frisches Fleisch, das von gesunden Tieren stammt, verwendet werden. Zur Aufnahme der Wurstmasse dürfen nur gut gereinigte, geruchfreie Därme gesunder Tiere bezw. bleifreie Pergamentschläuche verwendet werden.

Weiche und schmierige Würste mit grünlich oder gelblich gefärbten Fettteilchen, ferner ranzig oder faulig riechende Würste sind als verdächtig und als unzulässig für die menschliche Ernährung zu bezeichnen.

Der Wassergehalt soll bei Dauerwürsten 60 %, bei solchen, die für den augenblicklichen Konsum bestimmt sind, 70 % nicht übersteigen; ein höherer Wassergehalt macht die Ware minderwertig; wasserreiche Würste sind dem Verderben mehr ausgesetzt als wasserarme.

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

Fuchsin, Karmin etc. sind keine normalen Bestandteile der Wurst. Die Färbung ist im allgemeinen als ein Deckmantel für eine minderwertige Ware anzusehen (Verdeckung bereits begonnener Zersetzung oder der Verwendung minderwertigen Materiales, wie blassen, wäßrigen Schweinefleisches, amerikanischen Rindspökelfleisches etc.).

Bei Verwendung von gutem Fleisch bezweckt der Zusatz von Farbstoff, der Ware die Farbe des frischen Fleisches zu erhalten, auch für die Zeit, wo sich ohne die Färbung durch Veränderung des natürlichen Farbstoffes erkennen lassen würde, daß die Ware nicht mehr frisch ist. Es wird der Wurst also der Anschein größerer Frische und Appetitlichkeit gegeben, außerdem wird dadurch, daß sich auch das Fett rot färbt, ein größerer Fleischgehalt der Ware vorgetäuscht. Das Aussehen gefärbter Wurst läßt auf eine bessere, mehrwertige Qualität schließen, als in Wirklichkeit vorhanden ist.

Vergl. die Denkschrift des Kaiserl. Gesundheitsamtes über das Färben der Wurst, sowie des Hack- und Schabefleisches (Berlin 1898), deren Ausführungen in folgenden Sätzen zusammengefaßt sind:

1. Bei Verwendung geeigneten farbstoffreichen Fleisches und unter Beobachtung der handwerksgerechten Sorgfalt und Reinlichkeit läßt sich eine gleichmäßig rot gefärbte Dauerwurst ohne Benutzung künstlicher Färbemittel herstellen;

2. der Zusatz von Farbstoff ermöglicht es, einer aus minder geeignetem Material oder mit nicht genügender Sorgfalt hergestellten Wurst den Anschein einer besseren Beschaffenheit zu verleihen, mithin die Käufer über die wahre Beschaffenheit der Wurst zu täuschen;

3. im Einklang mit den von dem Reichsgericht aufgestellten Rechtsgrundsätzen nimmt die Mehrzahl der bisher mit der Frage befaßten Gerichte an, daß die in manchen Gegenden eingeführte Färbung von Wurst vom Standpunkte des Nahrungsmittelgesetzes als ein berechtigter Geschäftsgebrauch nicht anzuerkennen ist;

4. bei Verwendung giftiger Farbstoffe vermag der Genuß damit gefärbter Wurst die menschliche Gesundheit zu schädigen;

5. aus frisch geschlachtetem Fleisch läßt sich ohne Anwendung von chemischen Konservierungsmitteln unter Beobachtung handwerksgerechter Sauberkeit Hackfleisch herstellen, das bei Aufbewahrung in niedriger Temperatur seine Farbe länger als 12 Stunden behält;

6. der Zusatz von schwefligsauren Salzen und solche Salze enthaltenden Konservierungsmitteln ist geeignet, die natürliche Färbung des Fleisches — aber nicht das Fleisch selbst — zu verbessern und länger haltbar zu machen; dem Hackfleisch kann mithin hierdurch der Anschein besserer Beschaffenheit verliehen werden;

7. der regelmäßige Genuß von Hackfleisch, welches mit schwefligsauren Salzen versetzt ist, vermag die menschliche Gesundheit, namentlich von kranken und schwächlichen Personen zu schädigen.

Siehe noch: A. Juckenack u. R. Sendtner, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 177.

Nach neueren Entscheidungen wird die Wurstfärbung auch als Verfälschung im Sinne des § 367 Abs. 7 des Strafgesetzbuches beurteilt. Vergl. Beilagen zu den Veröff. d. Kaiserl. Ges.-Amtes. Auszüge aus gerichtl. Entsch. V, 362.

Der Zusatz von Konservierungsmitteln, ausgenommen Kochsalz und eine geringe Menge Salpeter, zu Wurstwaren (also von Salicylsäure, Benzoesäure, Borax, Borsäure, schwefligsauren Salzen, Fluornatrium, Formaldehyd etc.) ist unstatthaft. Wünschenswert ist die Feststellung einer Grenze für den zulässigen Salpetergehalt.

Über die Zulässigkeit der Verwendung von chemischen Konservierungsmitteln für Fleischwaren, wie überhaupt für Nahrungsmittel ist viel gearbeitet und noch mehr geschrieben worden, für und wider.

Vergl. J. Mattern, Üb. d. Verwendung d. Borsäure etc. Ber. üb. d. Vers. bayr. Chem. in Speier 1888, 36. — L. Pfeiffer, Die schweflige Säure etc. Hyg. Tagesfragen. III. München 1888. — H. Kionka, Giftwirkung d. schwefl. Säure etc. Ztschr. f. Hyg. 1896. **22**, 351. — J. Filsinger, Anorg. Konservierungsmittel. Ztschr. öff. Chem. 1898. **4**, 121. — R. Hefelmann, Die organ. Konservierungsmittel. Das. 128. — O. Liebreich, Gutachten üb. d. Wirkg. d. Borsäure etc., Berlin 1899. — Perret, Die Konservierung mit Fluornatrium . . . Ber. internat. fals. 1898. **11**, 139. — M. Gruber, Gutachten üb. d. Zulässigk. d. Verwendg. d. Fluoride etc. Österr. Sanitätswesen 1900. **12**, 53. — R. Kayser, Ältere u. neuere Konservierungsmittel etc. Ztschr. öff. Chem. 1899. **5**, 431. — Windisch, Zulässigkeit d. Verwendg. v. Chemikal. z. Konserv. v. Lebensm. Wochenschr. f. Br. 1900. **17**, 115. — O. Liebreich, Ärztliche Prinzipien b. d. Beurt. d. Schädlichkeit konserv. Nahrungsm. Therap. Monatsh. 1900. **14**, 595. — Bornträger, Beurt. d. Zusatzes schwefligs. Salze . . . Gesundheit 1899, **24**, 461. — G. Lebbin, Die Konservierung u. Färbung v. Fleischwaren. Berlin 1901.

Mögen nun einerseits vorsichtig zugegebene kleine Mengen von chemischen Konservierungsmitteln bei kurzem Gebrauche vielleicht keine äußerlich bemerkbaren Schädigungen der Gesundheit im Gefolge haben — Kionka hat bei Sektionen innere schwere Störungen (Blutungen und Entzündungen) beobachtet —, so ist anderseits doch mit Sicherheit nachgewiesen, daß Störungen der Gesundheit und Verdauungstätigkeit immerhin möglich sind, besonders bei Kranken, Rekonvalescenten und Kindern.

Zweifellos ist ferner: 1. daß eine allgemeine Zulassung der chemischen Konservierungsmittel ein nachlässiges, unreinliches Arbeiten mit den Lebensmitteln erleichtert und zu unreellen Handlungsweisen (Verwendung minderwertigen und schlechten Materiales) Anlaß gibt, die Fabrikation von Durchschnittsware befördert und die Nachfrage nach besserer Ware verringert;

2. eine allgemeine Zulassung bei der bekannten Gewissenlosigkeit mancher Fabrikanten höchst gefährlich wäre;

3. daß der weitaus größte Teil der Konsumenten in Fleisch und Fleischwaren (und überhaupt in Nahrungsmitteln) keine Konservierungsmittel wünscht und erwartet, mit chemischen Präparaten behandelte Ware sogar als minderwertig ansieht, endlich

4. daß ein Zusatz von chemischen Konservierungsmitteln bei handwerksgerechter Arbeit überhaupt überflüssig ist. Vergl. auch die oben erwähnte Denkschrift des Kaiserl. Gesundheitsamtes.

Am 1. Oktober 1902 trat gemäß Kaiserlicher Verordnung vom 16. Februar 1902 der § 21 des Gesetzes, betr. die Schlachtvieh- und Fleischbeschau, vom 3. Juni 1900 in Kraft, zugleich auch die Vorschriften der § 26 N. 1, § 27 N. 1 und § 28 und § 29 soweit dieselben die Zuwiderhandlungen gegen den § 21 betreffen.

Der § 21 des Gesetzes vom 3. Juni 1900 lautet: „Bei der gewerbsmäßigen Zubereitung von Fleisch dürfen Stoffe oder Arten des Verfahrens, welche der Ware eine gesundheitsschädliche Beschaffenheit zu verleihen vermögen, nicht angewendet werden. Es ist verboten, derartig zubereitetes Fleisch aus dem Auslande einzuführen, feilzuhalten, zu verkaufen oder sonst in den Verkehr zu bringen.

Der Bundesrat bestimmt die Stoffe und Arten des Verfahrens, auf welche diese Vorschriften Anwendung finden.

Der Bundesrat ordnet an, inwieweit die Vorschriften des Abs. 1 auch auf bestimmte Stoffe und Arten des Verfahrens Anwendung finden, welche eine gesundheitsschädliche oder minderwertige Beschaffenheit der Ware zu verdecken geeignet sind."

Auf Grund dieses Paragraphen hat der Bundesrat nachstehende Bestimmungen erlassen. „Die Vorschriften des § 21 Abs. 1 des Gesetzes finden auf die folgenden Stoffe sowie auf die solche Stoffe enthaltenden Zubereitungen Anwendung:

Borsäure und deren Salze,
Formaldehyd,
Alkali- und Erdalkali-Hydroxyde und Karbonate,
Schweflige Säure und deren Salze sowie unterschwefligsaure Salze,
Fluorwasserstoff und dessen Salze,
Salicylsäure und deren Verbindungen,
Chlorsaure Salze.

Dasselbe gilt für Farbstoffe jeder Art, jedoch unbeschadet ihrer Verwendung zur Gelbfärbung der Margarine und zum Färben der Wursthüllen, sofern diese Verwendung nicht anderen Vorschriften zuwiderläuft."[1]

Für die Zulassung eines Zusatzes von Stärkemehl (in irgend welcher Form) zu Wurstwaren ist die ortsübliche Bereitungsweise maßgebend. Wo ein solcher Zusatz ortsüblich ist, ist er in der Höhe von 2 % zu dulden; er muß aber zur Kenntnis des Publikums gebracht werden.

In Süddeutschland ist ein Stärkemehlzusatz nicht üblich und wird beanstandet.

---

[1] Fleisch im Sinne dieses Gesetzes sind Teile von warmblütigen Tieren, frisch oder zubereitet, sofern sie sich zum Genusse für Menschen eignen. Als Teile gelten auch die aus warmblütigen Tieren hergestellten Fette und Würste, andere Erzeugnisse nur insoweit, als der Bundesrat dies anordnet. (§ 4.)

Stärkemehl ist kein normaler Bestandteil der Wurst; bei Verwendung guten Materiales ist ein Mehlzusatz völlig überflüssig. Der Mehlzusatz ermöglicht die Verwendung minderwertigen, schlecht bindenden[1] Fleisches, indem der beim Kochen mehlhaltiger Würste sich bildende Stärkekleister die fehlende Gallerte guten Fleisches ersetzt. Durch den Mehlzusatz erfährt die Wurstmasse eine für den Metzger gewinnbringende Gewichtsvermehrung, umsomehr als die Stärke, wenn die Wurst gekocht wird, (durch Bildung von Stärkekleister) eine größere Menge Wasser zu binden vermag; Mehl und Wasser aber besitzen einen geringeren Nährwert und geringeren Preis als das Fleisch. Trotz des erhöhten Wassergehaltes erscheint die Wurst normal (schöner glatter Schnitt, dralles Aussehen). Endlich wird auch die Haltbarkeit der Ware durch Mehlzusatz verringert, indem die bald eintretende Säurebildung des Stärkekleisters sich auf die Wurstmasse überträgt und hier weitere Zersetzungen, unter Umständen Bildung von Toxinen nach sich ziehen kann.

Das in neuerer Zeit in den Handel kommende Wurstbindemittel „Albumina" ist ein aus Gummi arabicum und Borax bestehendes Gemisch; das hie und da für den gleichen Zweck verwendete Präparat „Sirona" ist entfettete, entsäuerte Maisstärke.

Bei Büchsenfleisch soll die Innenwand der Büchse völlig rein und unangegriffen sein, sowie dem Blei- und Zinkgesetz vom 25./6. 1887 entsprechen; die Büchsen dürfen weder aufgeblasen noch doppelt gelötet sein. Die Gallerte soll nicht verflüssigt sein und einen angenehmen Geruch besitzen. Büchsen mit Fleisch oder Zunge sollen mit viel unverdorbenem Fett, solche mit Sardinen mit reinem Olivenöl voll gefüllt sein. Ausgelaufene Büchsen sind auf jeden Fall zu verwerfen. Der Büchseninhalt soll so fort verzehrt, der Rest besonders bei heißer Jahreszeit nicht aufgehoben werden (Ptomainbildung).

Siehe auch: Look, Über Fisch- und andere Konserven und deren Beurteilung. Ztschr. öffentl. Chem. 1900. **6**, 417. — A. Rössing, Über Fischkonserven. Ztschr. analyt. Chem. 1900. **39**, 147.

C. Chemische Untersuchung von Fleischextrakt und Fleischpepton, Suppenwürzen etc.

Dieselbe erstreckt sich in erster Linie auf die Menge des Stickstoffs in den verschiedenen Verbindungsformen, sodann auf den Gehalt an Wasser, organischen Stoffen und Mineralstoffen (insbesondere Kochsalz). Bei Suppenwürzen, käuflichen Saucen u. dgl. ist noch die Bestimmung von Zucker, Dextrin und Fett erforderlich.

Für die chemische Analyse der Fleischextrakte und -Peptone empfiehlt es sich, falls die Präparate nur geringe Mengen von in kaltem Wasser unlöslichen Bestandteilen enthalten, von festen und sirupösen Präparaten 10—20 g, von flüssigen 25—30 g in kaltem Wasser zu lösen, die Lösung zu filtrieren und das Filtrat auf 500 ccm aufzufüllen.

[1] Unter Bindekraft des Fleisches versteht man die durch das Quellvermögen des Muskeleiweißes bedingte Fähigkeit, Wasser aufzunehmen; dieselbe kann durch Klopfen, energisches Verarbeiten (Umschlagen) der Wurstmasse, Zusatz von lebendwarmem Rindfleisch, Kalbfleisch, Eiern erhöht werden.

Von dem klaren Filtrate verwendet man aliquote Mengen zur Bestimmung der einzelnen Bestandteile. Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs, sowie der Mineralbestandteile wird in der ursprünglichen Substanz ausgeführt.

1. **Bestimmung des Wassergehaltes.**

Man dampft in einer mit Sand und einem Glasstäbchen (zum Umrühren) beschickten, ausgeglühten und gewogenen Platinschale einen aliquoten Teil der obigen Lösung — oder, wenn ein Teil der Substanz in kaltem Wasser unlöslich ist, so viel der ursprünglichen Substanz, welche direkt in die Schale gewogen und in warmem Wasser zur Verteilung gelöst ist, als 1—2 g Trockensubstanz entspricht, — auf dem Wasserbade ein und trocknet bei 100—105° C. bis zur Gewichtskonstanz. (Schnelles Wiegen, um Wasserverdunstung zu vermeiden!)

Zur Wasserbestimmung in Fleischextrakten läßt J. v. Liebig 2 g Extrakt 36 Stunden bei 100° C. trocknen.

2. **Bestimmung der Mineralstoffe.** 5—10 g Substanz oder eine dieser entsprechende Menge Flüssigkeit werden in gewogener Platinschale eingetrocknet und bei mäßiger Flamme in bekannter Weise eingeäschert. Vergl. S. 86.

3. **Bestimmung einzelner Mineralbestandteile.** Phosphorsäure, Chlor und Schwefelsäure werden in der unter Zusatz von Natriumkarbonat hergestellten Asche, Kalium in der ohne diesen Zusatz hergestellten Asche bestimmt. Siehe bei „Fleisch“ S. 86.

4. **Bestimmung des Fettes.** 10—20 g Substanz werden mit Seesand getrocknet und mit Äther ausgezogen. — Fleischextrakte, die sich klar in Wasser lösen, enthalten kein Fett.

5. **Bestimmung des Gesamtstickstoffs und der einzelnen Verbindungsformen desselben.**

a) Gesamtstickstoff. In ca. 1 g Trockensubstanz oder einer entsprechenden Menge der Lösung nach Kjeldahl. S. 88.

b) Stickstoff in Form von Fleischmehl oder unveränderten Eiweißstoffen und koagulierbarem Eiweiß (Albumin). Enthalten Fleischpräparate in kaltem Wasser unlösliche Substanzen (Fleischmehl etc.), so behandelt man bei festen oder sirupösen Präparaten 10—20 g, bei flüssigen Präparaten 25—50 g mit 100—200 ccm kaltem Wasser und filtriert nach dem Absetzen des Unlöslichen durch ein Filter von bekanntem Stickstoffgehalt, wäscht mit kaltem Wasser aus und verbrennt Filter und Inhalt nach Kjeldahl.

Von der gefundenen Stickstoffmenge zieht man die Stickstoffmenge des Filters ab, multipliziert den Rest mit 6.25 und erhält so die Menge der vorhandenen unlöslichen Eiweißstoffe bezw. des Fleischmehles (Mikroskopische Prüfung des Rückstandes).

Zur Bestimmung des koagulierbaren Eiweißes wird das Filtrat oder, wenn die Substanz völlig in kaltem Wasser löslich war, die wäßrige Lösung der Substanz mit Essigsäure schwach angesäuert und gekocht. Scheidet sich hierbei (koagulierbares) Eiweiß in Flocken ab, so wird dasselbe durch ein Filter von bekanntem Stickstoffgehalt abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und nach Kjeldahl verbrannt. Die gefundene Stickstoffmenge abzüglich des Filterstickstoffs mit 6.25 multipliziert, gibt die Menge des koagulierbaren Eiweißes (Albumin)

c) Bestimmung des Albumosenstickstoffs. Zur Bestimmung der Albumosen (einschließlich des Leims) verwendet man 50 ccm der klaren Lösung des Präparates, bezw. des auf 500 ccm aufgefüllten Filtrates der Albumin- etc. Fällung.

Die 50 ccm dieser Lösung werden nach A. Bömer[1] mit Schwefelsäure schwach angesäuert (um das Ausfallen von unlöslichen Zinksalzen, wie Phosphat etc. zu verhindern) und dann mit fein gepulvertem Zinksulfat in der Kälte gesättigt. Nachdem sich die ausgeschiedenen Albumosen an der Oberfläche der Flüssigkeit abgeschieden haben und am Boden des Glases noch geringe Mengen ungelösten Zinksulfates vorhanden sind, werden die Albumosen abfiltriert, mit kaltgesättigter Zinksulfatlösung ausgewaschen und nach Kjeldahl verbrannt.

Durch Multiplikation des gefundenen Stickstoffs abzüglich des Filterstickstoffs mit 6.25 erhält man die Menge der dem Stickstoff entsprechenden Albumosen.

Da Fleischextrakte und Peptone meist nur wenig Ammoniakstickstoff enthalten, und bei Gegenwart geringer Mengen von Ammoniaksalzen in einer mit Zinksulfat gesättigten Lösung kein unlösliches Doppelsalz (Ammonsulfat mit Zinksulfat) sich abscheidet, so kann von einer Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in der Zinksulfatlösung abgesehen werden.

Wenn nennenswerte Mengen Ammoniak in den Präparaten vorhanden sind, werden weitere 50 ccm der obigen Lösung in derselben Weise mit Zinksulfat gefällt, in dem Niederschlage nach e) der Ammoniakstickstoff bestimmt und dieser von dem Gesamtstickstoff des Zinksulfatniederschlages abgezogen.

d) Bestimmung des Pepton- und Fleischbasen-Stickstoffs. Enthalten Fleischpräparate neben Peptonen auch noch Fleischbasen, so ist eine Trennung derselben bis jetzt unmöglich; wenn dagegen durch qualitative Reaktionen die Abwesenheit von Pepton nachgewiesen ist, oder die Peptone frei von Fleischbasen und anderen Alkaloiden sind, so geschieht die Fällung und Bestimmung der Peptone oder Fleischbasen am besten durch Phosphorwolfram- oder Phosphormolybdänsäure.

Für den qualitativen Nachweis von Pepton empfiehlt sich die Biuretreaktion nach dem von R. Neumeister[2] empfohlenen Verfahren: Man verwendet zweckmäßig das Filtrat der Zinksulfatfällung oder sättigt einen neuen Anteil der wäßrigen Lösung mit Zinksulfat wie oben angegeben. Dann wird filtriert, das Filtrat mit so viel konzentrierter Natronlauge vermischt, bis das anfänglich sich ausscheidende Zinkhydroxyd sich vollständig wieder gelöst hat, und zu der klaren Lösung einige Tropfen einer 1proz. Kupfersulfatlösung hinzugefügt. Eine rotviolette Färbung zeigt Pepton an. — Bei dunkelgefärbten Präparaten können sich wegen der erforderlichen starken Verdünnung geringe Mengen von Pepton dem Nachweise entziehen.

Zum qualitativen Nachweis von Fleischbasen neben Pepton versetzt man einen neuen Anteil der wäßrigen filtrierten Lösung mit überschüssigem Ammoniak bis zur deutlichen alkalischen Reaktion, filtriert von dem etwa entstandenen Niederschlage (Phosphate) ab und fügt zu dem Filtrat eine Lösung von salpetersaurem Silber (2.5 g $AgNO_3$ in 100 ccm Wasser) hinzu. Der entstehende Niederschlag enthält die Silberverbindung der Xanthinbasen und beweist die Anwesenheit von Fleischbasen.[3]

Die quantitative Fällung der Peptone, sowie der Fleischbasen geschieht in folgender Weise:

Das Filtrat der Zinksulfatfällung wird stark mit Schwefelsäure angesäuert und mit der üblichen Lösung des phosphorwolframsauren Natriums (120 g phosphor-

[1] Ztschr. f. anal. Chem. 1895. **34**, 562. — [2] Ztschr. f. Biol. 1890. N. F. **8**, 324. — [3] Eigentlich nur die Anwesenheit von Hypoxanthin und Xanthin; weil diese aber in allen Fleischsorten und Fleischerzeugnissen in geringerer Menge vorkommen als Kreatin und Kreatinin etc., mindestens letztere stets begleiten, so kann aus dem erhaltenen Niederschlage auch auf die Anwesenheit der anderen Fleischbasen geschlossen werden.

saures Natrium und 200 g wolframsaures Natrium werden in 1 Liter Wasser gelöst), zu der man auf 3 Raumteile 1 Raumteil verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) hinzugibt, so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht; der Niederschlag wird durch ein Filter von bekanntem Stickstoffgehalt filtriert, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) ausgewaschen, samt Filter noch feucht in einen Zersetzungskolben gegeben und nach Kjeldahl verbrannt. Der gefundene Stickstoff × 6.25 gibt die Menge des vorhandenen Peptons. Bei Gegenwart von Fleischbasen neben Pepton oder von Fleischbasen allein ist eine Berechnung des Gehaltes von Pepton + Fleischbasen bezw. der Fleischbasen allein wegen des hohen Stickstoffgehaltes der letzteren durch Multiplikation des Stickstoffs mit 6.25 nicht angängig; es empfiehlt sich in solchen Fällen nur die Angabe der „in Form von Pepton + Fleischbasen und eventuell von Ammoniak vorhandenen Stickstoffmenge."

Statt Fleischbasen und Pepton im Filtrate der Zinksulfatlösung zu bestimmen, kann man diese auch zusammen mit den Albumosen in der ursprünglichen wäßrigen Lösung in der angeführten Weise mit Phosphorwolframsäure fällen; in diesem Falle ist der durch Zinksulfat fällbare Stickstoff von der gefundenen Stickstoffmenge in Abzug zu bringen und der Rest als Pepton- + Fleischbasenstickstoff zu bezeichnen.

Die Fleischbasen werden zum Teil durch Phosphorwolframsäure erst allmählich gefällt, es empfiehlt sich daher bei der Fällung, dieselben einige Tage (5—7) stehen zu lassen. — Da durch Phosphorwolframsäure auch der Ammoniakstickstoff gefällt wird, so ist bei der Berechnung des Pepton- + Fleischbasenstickstoffs der nach e) gefundene Ammoniakstickstoff von der durch Phosphorwolframsäure gefällten Stickstoffmenge in Abzug zu bringen; besser ist es jedoch, in einer zweiten Phosphorwolframsäurefällung den Ammoniakstickstoff durch Destillation mit Magnesia nach e) zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

e) Bestimmung des Ammoniakstickstoffs (im Fleischextrakt). 100 ccm Fleischextraktlösung werden mit etwa 100 ccm Wasser verdünnt; aus dieser Lösung wird das Ammoniak durch Destillation mit Magnesia oder Baryumkarbonat abgeschieden, in vorgelegter Normal- oder Zehntelnormalsäure aufgefangen und durch Zurücktitrieren bestimmt.

f) Sonstige Stickstoffverbindungen nennt man die Differenz zwischen dem Gesamtstickstoff und der Summe der unter b) bis e) bestimmten Stickstoffmengen.

g) Bestimmung des Leimstickstoffs. Enthält das Präparat Leim, so findet man denselben nach den vorstehenden Methoden als Albumosen. Eine Trennung des Leims von den Albumosen, oder des Leimpeptons von den Eiweißpeptonen ist mit einiger Genauigkeit nicht möglich.

Vergl.: A. Stutzer, Die Bestimmung des Leims in Fleischextrakten und Handelspeptonen. Ztschr. f. analyt. Chem. 1895. **34**, 562.

6. **Bestimmung von Zucker und Dextrin in den Suppenwürzen.** Dieselbe erfolgt in der wäßrigen Lösung der Präparate.

a) Zuckerbestimmung. Ein abgemessener Teil der Lösung wird zum dünnen Sirup eingedampft, der Rückstand wird zur Abscheidung von Dextrin und Stärke unter Reiben mehrere Male mit 92 volumprozentigen Alkohol behandelt. Die alkoholische Lösung wird filtriert, der Alkohol abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird nachmals in gleicher Weise mit Alkohol behandelt, der Alkohol verjagt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt.

In der so erhaltenen Lösung, welche nicht mehr als 1 % Zucker enthalten darf, wird der Zucker vor und nach der Inversion bestimmt.

Die Bestimmung des alkalische Kupferlösung direkt reduzierenden

Zuckers wird nach F. Allihn durchgeführt. Siehe Tab. III am Schlusse des Buches.

Zur Bestimmung des Rohrzuckers mittels Fehlingscher Lösung wird derselbe durch Inversion mittels Salzsäure oder Invertin[1] in Invertzucker übergeführt.

Zum Zwecke der Inversion mit Salzsäure werden 75 ccm Zuckerlösung mit 5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 (= 38.8 %) im Wasserbade auf 67—70° C. erwärmt und 5 Minuten unter häufigem Umschütteln bei dieser Temperatur gehalten. Sodann wird mit Natronlauge fast neutralisiert — die Lösung muß schwach sauer bleiben — und auf 150 ccm aufgefüllt. In dieser Lösung wird nun der Invertzucker bestimmt. Siehe Tab. III am Schlusse des Buches.

b) Dextrin-Bestimmung. Die Dextrine werden durch Inversion mit Salzsäure in Dextrose übergeführt und diese gewichtsanalytisch nach F. Allihn bestimmt.

Die durch Alkohol aus dem wäßrigen Extrakt gefällten Substanzen (siehe oben), die Alkoholfällung, wird mit Wasser aufgenommen und auf ein bestimmtes Volumen (250 ccm) aufgefüllt. Von dieser Lösung werden dreimal je 75 ccm mit je 6 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 versetzt und am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade 1, 2 und 3 Stunden lang erhitzt. Jede der 3 Lösungen wird rasch abgekühlt, mit Natronlauge neutralisiert bezw. bis zur schwachsauren Reaktion versetzt und soweit verdünnt, daß die Lösung höchstens 1 % Dextrose enthält. In 25 ccm jeder Lösung wird die Dextrose nach F. Allihn bestimmt.

Das höchste Resultat von den 3 Lösungen (nach 1, 2 und 3 Stunden) wird als das richtige angenommen.

Aus der gefundenen Menge Dextrose wird durch Multiplikation mit 0.90 die Menge des vorhandenen Dextrins berechnet.

Enthält der in Wasser unlösliche Rückstand Stärkemehl, so kann man auch dieses nach S. 97 quantitativ bestimmen.

7. **Bestimmung des Alkoholextraktes** (in Fleischextrakten).

Ca. 2 g Extrakt werden in ein Becherglas gewogen und in 9 ccm Wasser gelöst. Zu dieser konzentrierten wäßrigen Lösung werden 50 ccm Alkohol von 93 Vol.-% gegeben. Es entsteht ein Niederschlag, der sich fest an die Glaswand ansetzt, so daß der klare Alkohol in eine gewogene Schale abgegossen werden kann. Die gefällte Substanz wird nach J. von Liebig einmal, nach H. Röttger wiederholt[2] mit 50 ccm Alkohol von 80 Vol.-% ausgewaschen, die Waschflüssig-

[1] Das Invertin stellt man nach F. W. Thompson (Ztschr. anal. Chem. 1894. **33**, 243) durch Zerreiben von Hefe mit Sand, Ausziehen der zerriebenen Hefezellen mit Wasser und Fällen der filtrierten Auszüge mit Alkohol her, wodurch das Invertin als ein sirupähnlicher Niederschlag erhalten wird, der getrocknet und gepulvert werden kann. Siehe auch O. Kellner, J. Mori u. M. Nagaoka, Ztschr. anal. Chem. 1894. **33**, 243; Ztschr. phys. Chem. 1893. **14**, 297. — [2] J. von Liebig, Arch. f. Hyg. **1**, 511. H. Röttger, Ber. über d. 8. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Würzburg 1889, 99.

keiten werden zu dem ersten Alkoholauszug in die Schale gegeben, abgedampft und der verbleibende Rückstand nach J. von Liebig 6 Stunden bei 100°, nach H. Röttger bis zur Gewichtskonstanz (35—40 Stdn.) bei 100° getrocknet.

Beurteilung von Fleischextrakten, Fleischpeptonen, Suppenwürzen etc.

I. An feste Fleischextrakte stellte von Liebig folgende Anforderungen:

1. Sie sollen kein Albumin und Fett (letzteres = Ätherextrakt nur bis zu 1.5 %) enthalten.
2. Der Wassergehalt darf 21 % nicht übersteigen.
3. Im Alkohol von 80 Vol.-% sollen ca. 60 % löslich sein.
4. Der Stickstoffgehalt soll 8.5—9.5 % betragen.
5. Der Aschengehalt soll zwischen 15 u. 25 % liegen und neben geringen Mengen Kochsalz vorwiegend aus Phosphaten bestehen.

Die Vereinbarungen für das Deutsche Reich stellen an Fleischextrakte (auch flüssige) nachstehende Anforderungen:

1. Die Fleischextrakte dürfen keine oder nur Spuren unlöslicher (Fleischmehl etc.) oder koagulierbarer Eiweißstoffe (Albumin) oder Fett enthalten.
2. Von dem Gesamtstickstoff dürfen nur mäßige Mengen in Form von durch Zinksulfat ausfällbaren löslichen Eiweißstoffen vorhanden sein.
3. Fleischextrakte dürfen nur geringe Mengen Ammoniak enthalten,
4. Fleischextrakte, welche in der Asche einen über 15 % Chlor entsprechenden Kochsalzgehalt haben, sind als mit Kochsalz versetzt zu bezeichnen.

II. An Fleischpeptone sind folgende Anforderungen zu stellen:

1. Sie dürfen keine oder nur Spuren von unlöslichen und koagulierbaren Eiweißstoffen oder Fett enthalten.
2. Der Stickstoff derselben soll möglichst vollkommen durch Phosphorwolframsäure fällbar sein, d. h. es sollen möglichst geringe Mengen von stickstoffhaltigen Fleischzersetzungsprodukten vorhanden sein, wobei für den Gehalt an Ammoniak dasselbe gilt, wie bei den Fleischextrakten.

Alle übrigen Fleischpräparate (Fleischsaft etc.) fallen nicht unter diese Ausführungen.

2. Eier (Vogeleier).

Als Nahrungsmittel kommen hauptsächlich nur Hühnereier in Betracht, seltener Enten- und Gänseeier, als Delikatesse noch die Kibitzeier; im nachstehenden ist daher nur von dem Hühnerei die Rede.

Das Hühnerei, 40—60 g, seltener bis 70 g schwer, besteht aus der Schale, dem Eiereiweiß und dem Eiergelb (Dotter). Diese Bestandteile verteilen sich im Mittel wie folgt:

Schale	12 %
Eierweiß	58 %
Eiergelb	30 %.

Die **Schale** enthält neben 3—6 % organischer Substanz hauptsächlich kohlensauren Kalk (89—97 %), außerdem kleine Mengen von Magnesiakarbonat und Erdphosphaten.

Die Schalenhaut besteht aus Keratinsubstanz.

Das schwach gelblich gefärbte **Eier-Eiweiß** erscheint uns als eine zähflüssige Masse, ist aber eine durch ein Maschenwerk von zarten Keratin-Membranen zusammengehaltene Flüssigkeit von alkalischer Reaktion,[1] welche in Wasser löslich ist und beim Erwärmen auf 60—70° C. gerinnt.[2] Es enthält 84.7—86.4 % Wasser, 0.30—0.80 % Mineralbestandteile, 12.0—13.5 % Stickstoffsubstanz, außerdem geringe Mengen (0.14—0.27 %) Fett, ferner Lecithin, Cholesterin und Seifen, etwas Traubenzucker und Spuren eines Lipochroms (Lutein).

Den Hauptbestandteil des Eiereiweißes bilden die Proteinstoffe: das Ovalbumin (Eieralbumin), das Eiglobulin und das Ovomucoid.

Das Ovalbumin ist der erste Eiweißkörper, der (von F. Hofmeister[3]) in kristallinischer Form erhalten wurde, derselbe wurde vielfach analysiert, doch zeigt die von den verschiedenen Forschern ermittelte prozentische Zusammensetzung erhebliche Differenzen. Beim Kochen mit Säuren wird aus demselben ein Zucker abgespalten, wie bei den Glykoproteiden. Ob hier nur eine Verunreinigung des Albumins mit dem Mucoid vorliegt, oder ob das Ovalbumin nicht zu den Albuminen, sondern zu den Glykoproteiden zu stellen ist, muß noch weiter erforscht werden.

Das Eiglobulin zeigt dieselben Eigenschaften, wie das Serumglobulin; die Menge desselben beträgt etwa 7 % der Gesamteiweißsubstanz. G. Corin und E. Bérard[4] wollen zwei durch Magnesiasulfat fällbare Globuline nachgewiesen haben.

Das Ovomucoid, von R. Neumeister[5] entdeckt und als „Pseudopepton" bezeichnet, liefert nach C. T. Mörner[6] beim Kochen mit Säuren eine reduzierende Substanz und ist daher als ein Glykoproteid anzusehen.

Siehe noch: Thomas B. Osborne und George F. Campbell: Die Proteide des Hühnereiweißes; Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. **22**, 422; ref. in d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 304. — A. Panarmoff, Über d. Globulin des Hühnereiweißes. Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1898. **29**, 22 und: Über die Albumine des Hühnereiweißes, das. 1898. **30**, 302; ref. in d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 283.

Die Mineralbestandteile des Eiweißes bestehen[7] aus: 27.6 bis 31.4 % Kali, 23.5—32.9 Natron, 1.74—2.90 Kalk, 1.60—3.17

---

[1] Um die Flüssigkeit zu gewinnen, preßt man das Eiweiß durch Leinewand. — [2] Das Eiweiß der Hühner, sowie der meisten Nestflüchter erstarrt beim Kochen zu einer festen undurchsichtigen Masse, während dasjenige der Kibitze und der nackt- und blindgeborenen Vögel beim Sieden durchsichtig und gallertartig bleibt („Tata-Eiweiß, Bildung von Alkalialbuminat). — [3] Ztschr. f. physiol. Chem. 1889. **14**, 163. — [4] Travaux du laborat. de Frédéricq (Liège) 1888. **2**, 170. — [5] Ztschr. f. Biologie 1890. **27**, 309. — [6] Ztschr. f. physiol. Chem. 1893. **18**, 525. — [7] Nach Polleck u. R. Weber, in Hoppe-Seyler, physiol. Chem.

Magnesia, 0.44—0.55 Eisenoxyd, 23.8—28.8 Chlor, 3.16—4.83 Phosphorsäure (P_2O_5), 1.32—2.63 Schwefelsäure, 0.28—2.04 Kieselsäure, 9.67—11.6 Kohlensäure.

Der **Eidotter**, das Eigelb, ist eine alkalisch reagierende, undurchsichtige, gelb gefärbte, in Wasser unvollkommen lösliche Emulsion; diese ist von einem sehr dünnen Häutchen umgeben, das aus einem dem Keratin ähnlichen Albumoid besteht.

Das Eigelb enthält 47.2—53.8 % Wasser, 0.53—1.65 % Mineralbestandteile, 15.6—17.5 % Stickstoffsubstanzen, 28.7—36.2 % Fett; es ist somit bedeutend reicher an festen Bestandteilen, wie das Eiereiweiß.

Die Stickstoffsubstanz des Eigelbs besteht hauptsächlich aus Vitellin (Ovovitellin); dasselbe wird aus dem Eidotter niemals rein, sondern stets nur mit einer Beimengung von phosphorhaltigem Lecithin und einem eisenhaltigen Nuklein gewonnen. F. Hoppe-Seyler nennt diese Verbindung des Lecithins mit Eiweiß „Lecithalbumin"; dieselbe gibt das Lecithin an siedenden Alkohol ab, unter Koagulation des Vitellins.

Siehe noch: Th. B. Osborne u. G. F. Campbell: Die Proteide des Eidotters. — Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. **22**, 413; ref. in d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 304.

Der in Äther lösliche Teil des Eigelbs (das sog. Fett) enthält Triolein, Tripalmitin, Tristearin, Lecithin, Cholesterin, Glyzerinphosphorsäure $= C_3H_5<\begin{matrix}(OH)_2\\OPO_3H_2\end{matrix}$ (ein Zersetzungsprodukt des Lecithins), Cerebrin (?) und zwei Farbstoffe, das Dotterrot und das Dottergelb (Luteine).

Die Luteine sind in Alkohol, Äther und Chloroform löslich; in ätherischer Lösung geben sie zwei Absorptionsstreifen im Spektrum. Die ätherische Lösung gibt mit wenig gelber (salpetrige Säure enthaltender) Salpetersäure eine pfirsichrote, die Choroformlösung des Luteins bei gleicher Behandlung eine blaue, rasch verschwindende Farbe.

Der in Wasser lösliche Teil des Eidotters enthält neben Eiweißstoffen etwas Traubenzucker, Chloride, Kalk- und Magnesiasalze und Kieselsäure; anorganische Phosphorsäure und Schwefelsäure fehlen (L. Liebermann[1]).

Die Zusammensetzung des Eidotters ist nach M. Gobley[2] etwa folgende:

Wasser	51.8 %	Glyzerinphosphorsäure	1.2 %
Vitellin	15.8 „	Lecithin	7.2 „
Nuklein	1.5 „	Cerebrin	0.3 „
Palmitin, Stearin, Olein	20.3 „	Farbstoffe	0.5 „
Cholesterin	0.4 „	Salze	1.0 „

Die Mineralbestandteile des Eigelbs bestehen aus: 8.93 bis 10.90 % Kali, 5.12—6.57 % Natron, 12.2—13.2 % Kalk, 2.07—2.11 %

[1] Pflügers Arch. 1888. **43**, 71. — [2] Anal. Chem. Pharm. **60**. 275.

Magnesia, 1.19—1.45 % Eisenoxyd, 63.8—66.7 % Phosphorsäure (P_2O_5); 0.55—1.40 % Kieselsäure. — Demnach zeigt auch die Asche des Eidotters eine wesentlich andere Zusammensetzung als diejenige des Eiereiweißes.

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

Siehe noch: A. Juckenack, Beiträge zur Kenntnis über die Zusammensetzung des Hühnereies. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 905. — G. Lebbin, Über die Verteilung der Nährstoffe in den Hühnereiern. Ztschr. f. öffentl. Chem. 1900. **6**, 148. — J. Müller und M. Masuyama, Über ein diastatisches Ferment im Hühnerei. Ztschr. f. Biologie 1900. **21**, 542.

Verderben der Eier. Eierkonservierung. Die Eier gehen bei längerem Aufbewahren leicht in Fäulnis und Zersetzung über. Nach O. E. R. Zimmermann[1] ist die Zersetzung stets durch Organismen, Schimmelpilze oder Bakterien verursacht. Schimmelpilze, welche speziell auf oder in den Eiern leben, gibt es nicht; es können hier die verschiedensten Spezies auftreten. Die Schimmelpilze dringen in der Regel von außen durch die poröse Schale ein, ihre Sporen können aber auch im Eileiter dem Eiweiß beigemischt werden und in besonders günstigen Fällen auch innerhalb des Eies keimen. Die Infektion mit Bakterien geht gewöhnlich nur im Eileiter vor sich; doch ist auch die Möglichkeit einer Einwanderung von Fäulnis- und Typhusbakterien, wie von Choleravibrionen durch die unverletzte Schale nachgewiesen. (Pierokowsky, Zörkendörfer und Wilm[2].) Die Keime, welche die spontane Verderbnis der Eier herbeiführen, werden hauptsächlich beim Begattungsakte in den Eileiter übertragen.

Um nun die Eier bei längerer Aufbewahrung vor dem Verderben zu schützen, sind eine Reihe von Verfahren angegeben, die fast alle darauf hinausgehen, die Luft und die Zersetzungserreger von dem Ei abzuhalten und zwar entweder durch Überziehen der Eier mit einem luftdichten Überzuge oder durch Behandeln der Eier mit antiseptischen Flüssigkeiten.

So überzieht man die Eier mit Paraffin, Gummi, Gelatine, Harz, Wachs, Wasserglas etc.; die betreffenden Substanzen werden in geeigneten Lösungsmitteln aufgelöst, und die Eier mit der Lösung bestrichen; das Lösungsmittel verdunstet, und es hinterbleibt ein mehr oder weniger luftdichter Überzug. Man hebt sodann die Eier an einem trocknen Orte, event. in Kleie, frisch ausgeglühter Holzkohle, Sägespäne etc. gelagert auf.

Ferner behandelt man die Eier mit antiseptischen Flüssigkeiten (Kalkwasser, Lösungen von Borsäure, Salizylsäure, Kochsalz etc. Die so behandelten Eier läßt man trocknen, hebt sie dann so oder auch noch mit einem luftdichten Überzuge versehen wie oben an einem trocknen Orte auf.

Nach Versuchen von Strauch[3] halten sich die Eier am besten in einer Lösung von Wasserglas (1 Liter Wasserglas auf 10 Liter Wasser). Das kiesel-

[1] Landw. Jahrb. 1878, 755. — [2] Arch. f. Hyg. **25**, 145. — [3] Landw. Presse; Ztschr. f. öffentl. Chem. 1897. **3**, 301.

saure Natron bildet mit der kalkigen Eischale ein unlösliches, dichtes Kalksilikat.[1] Auch das Aufbewahren in luftigen, trocknen Räumen, ohne jede Konservierung wird empfohlen.

Nach den obigen Methoden konservierte Eier verlieren vielfach an Geschmack. Das Eiweiß von in Kalkmilch aufbewahrten Eiern läßt sich nicht mehr zu Schnee schlagen.

Eierkonserven sind durch Eintrocknen des Eiinhaltes bei niedrigen Temperaturen hergestellte Präparate.

Zu ihrer Bereitung wird der Gesamtinhalt der Eier oder auch die einzelnen sorgfältig voneinander getrennten Bestandteile (Eiweiß und Eidotter), nachdem in letzteren durch kräftiges Schlagen die Häute zerrissen und die Masse event. noch filtriert ist, in ebener Schicht auf polierte Stahlplatten oder auf Porzellan- oder Glasplatten ausgebreitet und in einem geeigneten Trockenraume bei höchstens 60° C. getrocknet. Bei Anwendung von Temperaturen über 60° würde das Eiweiß gerinnen und sich nicht mehr in Wasser lösen.

Bei zweckmäßiger trockner Aufbewahrung sind die Präparate lange Zeit haltbar.

Das für technische Zwecke (Gerbereien) Verwendung findende Eigelb sind geschlagene Eidotter, die mit 5—10 % Kochsalz, auch wohl 0.1 % arseniger Säure gemischt und luftdicht in Blechbüchsen eingeschlossen werden.

Der **Nährwert** der Eier wird vielfach überschätzt. Nach von Voit ist ein Ei mit 6 g Eiweiß und 6 g Fett etwa 40 g fettem Fleisch gleichzustellen; zur Deckung des täglichen Eiweißbedarfes eines kräftigen Arbeiters sind etwa 20 Eier nötig. Ein Ei enthält ebensoviel Eiweiß und Fett als 150 g Kuhmilch (welche aber außerdem noch Milchzucker enthält). Die vielverbreitete Vorstellung, als wären hartgesottene Eier schwerer verdaulich als weiche Eier, entbehrt jeder Begründung, vorausgesetzt, daß erstere gehörig zerkleinert in den Verdauungsapparat gelangen; ist das nicht der Fall, dann wird auch die Ausnützung eine geringere sein, ebenso wie größere Fleischstücke schwerer vom Magen bewältigt werden. M. Rubner[2] stellte Untersuchungen an über die Ausnützung hartgesottener Eier im Darmkanal des Menschen und fand den prozentigen Verlust im Kot ähnlich wie den des Fleisches, nämlich

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

Geringe Mengen des Dotters (das Nuklein) und des Eiweißes (die Keratinmembranen) sind in den Verdauungssäften nicht löslich.

Eigentümlich und noch nicht erklärt ist die Erscheinung, daß Eier schon in mäßiger Menge genossen, das Gefühl der Sättigung hervorrufen, was beim Genuß von Milch mit derselben Menge Eiweiß und Fett oder von Fleisch nicht der Fall ist (J. Munk).

---

[1] Vgl. H. Bornträger, Über d. Konservieren von frischen Eiern. Österr. Chem. Ztg. 1900. **3**, 295. (Durchsichtig-, Hornartigwerden von in Wasserglas konservierten Eiern). — [2] Ztschr. f. Biologie 1879. **15**, 115.

Untersuchung und Beurteilung der Eier und Eierkonserven.

1. **Eier.** Die Untersuchung der Eier beschränkt sich nur darauf festzustellen, ob dieselben frisch oder alt bezw. verdorben sind. Hierzu dienen folgende Methoden: Frische Eier erscheinen in der hohlen Hand gegen das Licht gehalten durchscheinend, während alte, bebrütete dunkle Stellen zeigen. Alte Eier schwappen beim Schütteln, weil ein Teil ihres Wassergehaltes verdunstet ist. Frische Eier haben eine spez. Gew. von 1.0784—1.0942; durch Wasserverdunstung nimmt das spez. Gew. täglich um 0.0017—0.0018 ab. Eier mit dem spez. Gew. 1.05 sind mindestens drei Wochen alt; ist das spez. Gew. nur mehr 1.015, so zeigt das Ei in der Regel schon Fäulniserscheinungen. (O. Leppig[1]). In einer 10 proz. Kochsalzlösung (spez. Gew. = 1.0733) sinken frische Eier unter, während ältere mehr oder weniger nahe an der Oberfläche schwimmen.

Nach dem Öffnen des Eies darf das Eiweiß nicht trübe und wolkig sein, sondern es muß klar und hell erscheinen. In länger aufbewahrtem Eiweiß können sich Ptomaine bilden.

2. **Getrocknetes Eiweiß** (albumen ovi siccum). Dasselbe stellt eine dem arabischen Gummi ähnliche, durchscheinende, hornartige Masse oder ein gelbliches, geschmack- und geruchloses Pulver dar, das, in Alkohol unlöslich, mit Wasser eine trübe, fast neutrale Lösung gibt. Versetzt man 5 ccm der wäßrigen Lösung (1 : 1000) mit zehn Tropfen Salpetersäure, so scheidet sich beim Erwärmen geronnenes Eiweiß in Flocken aus.

Die Untersuchung des getrockneten Eiweißes umfaßt:

a) die Bestimmung des Wassergehaltes (Trocknen von 2 g Substanz bei 100° C. bis zum konstanten Gewichte);

b) die Bestimmung des Aschengehaltes und der Aschenbestandteile (Chlor u. s. w.) nach bekannten Methoden;

c) die Bestimmung der Stickstoffsubstanz nach Kjeldahl unter Anwendung von 0.3—0.4 g Substanz, Vorlage von 10—15 ccm Normal-Schwefelsäure etc.; siehe beim Fleisch!

d) die Bestimmung des Fettgehaltes (Ätherextraktes) aus mit Gips eingetrockneter Substanz;

e) die Prüfung auf unlösliche Bestandteile (Fibrin u. s. w.). Man löst 1 g lufttrockner Substanz in 50 ccm Wasser, bringt auf ein gewogenes Filter und wäscht (Saugpumpe!) mit Wasser, bis dieses nichts mehr aufnimmt. Wiegen des unlöslichen Rückstandes;

f) die Prüfung auf Fibrin. Man kocht 0.1 g zerriebenes Eiweiß mit 10 ccm verdünnter (30 %) Essigsäure 5 Min. im Reagensglase; bei Abwesenheit von Fibrin erfolgt völlige Lösung, die auch auf Zusatz von 20 ccm Wasser oder Weingeist keinen Absatz gibt. Vorhandenes Fibrin bleibt ungelöst;

g) die Prüfung auf Gummi, Dextrin, Gelatine, anormale Behandlung u. s. w. Man übergießt 1 g der lufttrocknen Substanz in einer Literflasche mit eingeriebenem Stöpsel mit 50 ccm Wasser und fügt nach dem Auflösen (nach 5—6 Stdn., Stehenlassen über Nacht), ohne vorherige Filtration so viel Jodjodkaliumlösung hinzu, als genau 20 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfat-

[1] Pharm. Ztschr. f. Rußland 1881, 171.

lösung zu binden vermögen. Nach 3 tägigem Stehen dieser Mischung soll beim Titrieren unter Zusatz von 500 ccm Wasser und Stärkekleister als Indikator nicht mehr als 11 ccm und nicht weniger als 6.5 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden. 11 ccm entsprechen einer Jodabsorptionszahl von rund 110, 6.5 ccm einer solchen von rund 170. Die erhaltenen Werte sind auf wasserhaltige, wie auf wasserfreie Substanz zu berechnen;

h) die Prüfung auf Beimischung von Mehl geschieht mikroskopisch;

i) der Nachweis von Konservierungsmitteln wird nach den bei „Fleisch" angeführten Methoden geführt.

Beurteilung. Der Wassergehalt liegt zwischen 7 bis höchstens 17.5 %; die Aschenmenge soll nicht mehr als 6 % betragen; der ätherlösliche Anteil beträgt 0.0345—0,0784 % und soll 1 % nicht überschreiten; die ätherische Lösung soll nicht gelb gefärbt sein (von Eigelb); es sollen nicht über 5 % in Wasser unlösliche Bestandteile vorhanden sein; das Präparat soll möglichst fibrinfrei sein; die Jodabsorptionszahl betrage, auf wasserhaltiges Eiweiß berechnet, 110—170, auf wasserfreies Eiweiß berechnet, 140—190.

Vergl. C. Dieterich-Helfenberg, Pharm. Ctrlh. 1897. N. F. **18**, 224. 449; 1898. N. F. **19**, 448. 789. 814; M. P. Carles (Journ. de Pharm. et de Chim. 1897, 102), Pharm. Ctrlh. 1897. N. F. **13**, 667.

3. **Eigelb.** Das für technische Zwecke Verwendung findende flüssige Eigelb ist zu prüfen auf seinen Gehalt an Wasser (Eintrocknen mit Gips), Asche (in deren wäßrigem Auszug das Chlor bezw. Chlornatrium durch Titration mit salpetersaurem Silber bestimmt wird), Fett in der mit Gips eingetrockneten Substanz, Stickstoffsubstanzen (nach Kjeldahl, oder 100 minus [Wasser, Asche, Fett] = Stickstoffsubstanz), auf eventuelle Beimischung von Mehl mikroskopisch. Vgl. auch die sub 2 aufgeführte Literatur! Über den Nachweis von Eigelb in Backwaren siehe bei „Mehlkonserven"!

3. Kaviar.

Unter Kaviar versteht man die von den häutigen und faserigen Teilen befreiten, braun bis schwarz gefärbten Eier der verschiedenen Störe oder Acipenseriden.[1]

Zur Gewinnung des Kaviars werden die aus der Bauchhöhle des Hausen etc. gewonnenen Rogen zunächst kräftig gepeitscht, um die Eier aus den umhüllenden Häutchen loszulösen; dann wird die Masse auf einem feinmaschigen Netze ausgebreitet und die Eier durch gelindes Drücken durch die Maschen getrieben, während die Häute und Fasern auf dem Siebe zurückbleiben. Die Eier werden in einem hölzernen Gefäße gesammelt und je nach der Jahreszeit mit mehr oder weniger Kochsalz (im August mit 4—12 kg, im Winter mit 4—6 kg Salz auf 100 kg) verrührt,[2] wobei nach und nach ein Anschwellen, Aufquellen der einzelnen Eier stattfindet. Je besser die Eier von den sie umhüllenden Häutchen gereinigt sind, desto weniger Kochsalz ist zu ihrer Konservierung nötig. Der fertige, beim

[1] Acipenser Huso, der Hausen; A. ruthenus, d. Sterlett; A. Sturio, gemeiner Stör. — [2] Ungesalzenen Kaviar gibt es nicht.

Verrühren ein leichtes Geräusch, wie von bewegten Glaskörnern herrührend, verursachende Kaviar wird in Fäßchen aus Lindenholz[1] verpackt und als „frischer, körniger Kaviar" versandt. Wird der Kaviar nach dem Salzen durch Pressen zwischen Brettern in einem Leinentuche von der Salzlake befreit, wobei etwa 25 % der Eier zerquetscht wird und deren Inhalt mit der Lake abfließt, so bleibt der sog. „harte oder gepreßte Kaviar" zurück, welcher ebenfalls in Fässer verpackt und versandt wird.

Der am wenigsten gesalzene und am wenigsten gepreßte, der aus den größeren Eiern des Hausen gewonnene, russische Astrachankaviar ist der beste und teuerste (ca. 20 Mk. p. kg). Der Elbkaviar wird aus den kleinkörnigeren Eiern des Störs (und anderer Fische) gewonnen und ist weniger geschätzt.

Der Kaviar enthält[2] etwa 38 % Wasser, 31 % Stickstoffsubstanz, 6 % stickstofffreie organische Substanz, 16 % Fett und 9 % Mineralbestandteile.

Die Fischeier enthalten einen, dem Ovovitellin ähnlichen Eiweißkörper, das Ichthulin, welches, wie jenes, keine einheitliche Substanz, sondern Eiweiß (Vitellin) mit einem eisenhaltigen Nuklein und einem phosphorhaltigen Lecithin darstellt.

Die in den Fischeiern gefundenen Eiweißkörper von mehr oder weniger kristallinischer Beschaffenheit, die sog. Dotterplättchen sind mehrfach untersucht, doch ist die Frage, ob diese Gebilde reines Vitellin sind oder dessen obengenannte Verbindung mit Lecithinen oder Nukleinen, nicht geklärt.

Vergl. M. Gobley, Journ. de Pharm. et de Chim. 1850. **17**, 401. — A. Valenciennes u. E. Fremy, Compt. rend. 1854. **38**, 471. — F. Hoppe-Seyler, Mediz. chem. Untersuch. 1868, 215. 221. — G. Walter, Ztschr. f. physiol. Chem. 1891. **15**, 477.

Kaviar hat wegen seines hohen Gehaltes an Eiweißstoffen zwar einen hohen Nährwert, wird jedoch bei uns meist nur als ein den Appetit reizendes Genußmittel verwendet.

Fälschungen des Kaviars bestehen in Zusätzen von Öl, Sago, minderwertigen Fischeiern, Farbstoffen etc.; zufällige Beimengungen sind Haare, Sand u. s. w.

Untersuchung des Kaviars. Vor allem ist derselbe auf Aussehen, Geruch und Geschmack zu prüfen.

Die Reaktion desselben wird mit Lackmuspapier festgestellt:

Den Gehalt an freien Fettsäuren bestimmt man durch Ausziehen eines gewogenen Quantums Kaviar mit Äther und Titrieren des Auszuges mit alkoholischer $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge (Berechnung auf Ölsäure).

Den Kochsalzgehalt bestimmt man durch Auskochen einer gewogenen Menge Kaviar mit Wasser und Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung.

Auf freies Ammoniak prüft man noch W. Eber (Nebelbildung mit Salzsäure) vgl. S. 91, auf Schwefelwasserstoff mit Bleipapier.

Die Untersuchung von Kaviar auf dessen Gehalt an Wasser, Mineralstoffen, Stickstoffsubstanzen und Fett, sowie auf Konservierungsmittel, geschieht nach den bei „Fleisch" angegebenen Methoden.

---

[1] In Fässern aus anderen Holzarten nimmt der Kaviar einen unangenehmen Beigeschmack an. — [2] Siehe J. König, Chem. d. menschl. Nahr.- u. Genußm. 1893. I, 217; L. Janke, Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Hyg. 1894. **8**, 40.

Beurteilung. Die Farbe des Kaviars ist dunkelgrau bis schwarz. Guter Kaviar reagiert neutral. Bei gutem Kaviar sind alle Eier unverletzt, bei geringeren Sorten sind sie eingeschrumpft, zerdrückt, schmierig. Gute Ware ist geruchlos und von mildem, angenehmem Geschmack, minderwertige ist säuerlich und salzig, schlechte schmeckt sauer, schimmelig, faulig, bitter (von beigemischter Galle).

Die Grenze zwischen minderwertigem und ranzigem Kaviar scheint zwischen 4 und 4.5 % an freien Fettsäuren (als Ölsäure berechnet) zu liegen.

Vergl. W. Niebel, Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 1893. **4**, 5. 21.

4. Milch.

Literatur: W. von der Becke: Die Milchprüfungsmethoden, Bremen 1882. — E. Duclaux, Le lait 1887. — W. Fleischmann: Das Molkereiwesen, Braunschweig 1879. — W. Fleischmann: Lehrbuch der Milchwirtschaft, Bremen 1901. — F. J. Herz: Die gerichtliche Untersuchung der Kuhmilch, Neuwied 1889. — A. Hilger: Vereinbarungen, betr. Untersuchung u. Beurteilung von Nahrungs- u. Genußmitteln, Berlin 1885. — A. Hilger: Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf d. Gebiete d. Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel, Berlin 1886—1897 u. Ztschr. für Untersuchung der Nahrungs- u. Genußmittel, 1898 und ferner. — W. Kirchner: Handb. d. Milchwirtschaft, Berlin 1881. — J. König: Die menschlichen Nahrungs- u. Genußmittel, Berlin 1889/93. — E. Pfeiffer: Die Analyse der Milch, Wiesbaden 1887. — H. Scholl: Die Milch, ihre häufigeren Zersetzungen und Verfälschungen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Beziehungen zur Hygiene, Wiesbaden 1891. — F. Stohmann, Die Milch- u. Molkereiprodukte, Braunschweig 1898. — P. Vieth: Milchprüfungsmethode und d. Kontrolle der Milch, Bremen 1879.

Die bakteriologische Untersuchung der Milch wird behandelt in: L. Adametz: Die Bakterien normaler und abnormaler Milch. Ctrlbl. f. Bakter. **8**, 109. — J. Clauß: Bakter. Untersuchung d. Milch. Dissertation. Würzburg 1889. — E. v. Freudenreich: Die Bakteriologie in d. Milchwirtschaft, Basel 1893. — Ferd. Hueppe, Über d. Zersetzung der Milch durch Mikroorganismen. Mittl. a. d. Kais. Ges.-Amt **2**, 1884, und Deutsche mediz. Wochenschr. 1884, Nr. 48. — Löffler, Über Bakterien in d. Milch. Berl. klin. Wochenschr. 1887, Nr. 33 u. 34. — H. Scholl, Die Milch etc., Wiesbaden 1891.

Unter **Milch** verstehen wir ein Absonderungsprodukt der Milchdrüsen weiblicher Säugetiere.

Entstehung der Milch. Über die Entstehung der Milch herrschen verschiedene Ansichten. Einige (E. Kemmerich, F. W. Zahn) behaupten, daß die Milchdrüse die zur Bildung der Milch nötigen Stoffe unmittelbar aus dem Blute absondert und diese dann in die eigentlichen Milchbestandteile umwandelt, ohne selbst ihre Substanz zu verändern. Andere Forscher (Fürstenberg, C. Voit, R. Heidenhain) nehmen an, daß bei der Milchbildung die Milchdrüse selbst einem beständigen Zerfall unterworfen ist, die Drüsenzellen beständig abgestoßen werden

und eine Umwandlung in die Milchbestandteile (Kasein, Fett und Milchzucker) erfahren.

Für die letztere Ansicht, die Umwandlungstheorie, sprechen verschiedene Gründe. Erstens ist die Milchsekretion, die Menge derselben und das Mischungsverhältnis ihrer Bestandteile, nicht direkt von der Nahrung des Tieres abhängig, indem eine veränderte Fütterung nur eine verhältnismäßig geringe Veränderung der Milch zur Folge hat (G. Kühn); zweitens finden sich in der sog. Kolostrummilch in Zerfall begriffene Drüsenzellen vor; drittens sind in der Asche des Blutserums die Natronsalze vorherrschend, in der Asche von Geweben herrschen die Kalisalze vor; wäre die Milch ein Exsudat aus dem Blute, die Milchsekretion die Folge einer Diffusion des Blutserums, so würden wohl auch in der Milch die Natronsalze, nicht aber, wie es in der Tat der Fall ist, die Kalisalze vorherrschen; schließlich enthält das Kasein der Milch einen Körper, der nur den Zellkernen eigen ist, nicht dem Blutserum, das Nuklein.

A. Rauber[1] ist der Ansicht, daß die weißen Blutkörperchen, die Lymphkörper, das Material seien, aus dem die Milch entstände. Fett, Kasein und Milchzucker entstehen nach R.'s Anschauung nicht aus einer Umwandlung der Bläschenepithelienzellen, sondern die weißen Blutkörper diffundieren durch die Wandungen der Blutgefäße und von da in das Innere der Bläschenzellen, wo sich aus ihnen die genannten Milchbestandteile bilden. Nach Haidenhain[2] schwellen während der Dauer der Milchsekretion die Epithelzellen an und sind an dem dem Innern der Drüsenbläschen zugekehrten Ende mit Fetttröpfchen erfüllt; nur diese Enden werden abgestoßen und lösen sich in der Milch auf, die Fetttropfen werden frei und es erfolgt Neubildung der betreffenden Zellenden, worauf dann wieder ein erneuter Zerfall eintritt.

B. Martiny[3] nimmt an, daß nur ein kleiner Teil der Milch durch Zerfall der Milchdrüsenzellen gebildet werde, der weitaus größere Teil dagegen durch Absonderung aus dem durch die arteria pudenda zugeführten Blute, nach deren Abklemmung nach A. Röhrig[4] die Milchabsonderung aufhört.

Nach Paul Bert[5] wird der Milchzucker wahrscheinlich in der Leber gebildet und in den Milchdrüsen nur aufgestapelt.

Siehe noch S. Michaelis, Vorgänge bei d. Milchsekretion, Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhyg. 1898. **8**, 146; Milchztg. 1898. **27**, 521.

Eigenschaften der Milch. Die Milch der verschiedenen Tiere stellt in frischem Zustande eine mehr oder weniger undurchsichtige, gelbliche oder bläuliche Flüssigkeit dar von eigentümlichen Geruch und mildem süsslichem Geschmack.

---

[1] A. Rauber, Über d. Ursprung der Milch, Leipzig, 1879. — [2] Hermann, Hdbuch d. Physiologie, 5. Bd. I. T. 381. — [3] Milchzeitung 1885, **14**, 817. — [4] Virchows Arch. f. pathol. Anat. 1876, **67**, 119. — [5] Chem. Ztg. 1884, **8**, 602.

Die Undurchsichtigkeit derselben ist durch die allseitige Lichtreflexion von den Fettkügelchen, sowie durch das Vorhandensein von suspendierten kalkhaltigen Kaseinhäutchen bedingt (Ch. A. Cameron [1]).

Die Reaktion der Milch ist amphoter (F. Soxhlet [2]), d. h. sie reagiert zugleich sauer und alkalisch, färbt empfindliches blaues Lackmuspapier rot, rotes blau. Die Ursache hiervon liegt in der gleichzeitigen Anwesenheit von primären (sauer reagierenden) und sekundären (alkalisch reagierenden) Alkaliphosphaten.

Frische, amphoter reagierende Milch gerinnt nicht beim Kochen; die sich hierbei an der Oberfläche bildende Haut besteht aus geronnenem Kasein, das geringe Mengen anderer Milchbestandteile einschließt. (Austrocknung des Kaseins an der Oberfläche, Verlust des Quellungsvermögens.)

Beim Kochen nimmt die Milch den bekannten Kochgeschmack an und färbt sich gelblich (angehende Zersetzung des Milchzuckers; Laktokaramel?).

Läßt man Milch bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen, so sondern sich die in ihr enthaltenen mikroskopisch kleinen Fettkügelchen (Rahm, Sahne) an der Oberfläche ab, während die untere fettarme Flüssigkeit eine bläuliche Farbe und ein höheres spezifisches Gewicht annimmt. Bei weiterem Stehenlassen bewirkt die durch die Tätigkeit von Bakterien (Zersetzung des Milchzuckers) entstandene Milchsäure die freiwillige Gerinnung der Milch, die Scheidung in einen festen (Kasein, Käsestoff, Dötsch, Ziger) und einen flüssigen Anteil (Serum, saure Molke), eine Lösung von Milchzucker, Eiweiß, Salzen und Milchsäure. Vor der freiwilligen Gerinnung tritt ein Zeitpunkt ein, in welchem die Milch bei gewöhnlicher Temperatur noch unverändert erscheint, beim Aufkochen aber, und schließlich schon bei geringer Erwärmung plötzlich gerinnt, zusammenläuft.

Versetzt man frische, amphoter reagierende Milch mit Lab (Schleimhaut des vierten Kälbermagens) so gerinnt sie ohne Änderung ihrer Reaktion zu einer festen Masse (Käse), aus der sich eine gelbliche Flüssigkeit, die süße Molke auspressen läßt.

Die Wärmekapazität der Milch ist kleiner als die des Wassers und beträgt nach W. Fleischmann [3] für Kuhmilch etwa 0.847, d. h. wenn man zur Erwärmung von einem Kilogramm Wasser von 0^0 auf 1^0 C. eine Wärmeeinheit gebraucht, so sind, um eine gleiche Milchmenge ebenso stark zu erwärmen, nur 0.847 Wärmeeinheiten erforderlich. Diese Zahl ist selbstredend keine konstante, sondern von der Zusammensetzung der Milch (Wasser und Trockensubstanzgehalt) wie auch von der Zusammensetzung der Trockensubstanz selbst abhängig. Die Milch

[1] Chem. News. 1892. **66**, 187; Chem. Ztg. 1892. **16**, Rep. 307. — [2] Journ. f. prakt. Chem. (2). 1872. **6**, 14. — [3] W. Fleischmann, Das Molkereiwesen, 37.

erwärmt sich demnach leichter, kühlt sich aber auch schneller ab als Wasser.

Beim Gefrieren wird die Milch entmischt; der größte Teil erstarrt, während ein kleinerer Teil flüssig bleibt; letzterer ist reicher an Trockensubstanz als ersterer.

Die Viskosität (Zähflüssigkeit) der Milch nimmt bei abnehmender Temperatur erheblich zu; kalte Milch adhäriert an den Gefäßwandungen mehr als warme Milch. Außerdem ist dieselbe auch von dem Quellungszustande abhängig, in welchem sich das Kasein befindet; bei Mangel an phosphorsaurem Kalk erfolgt die Quellung nur unvollkommen, und die Milch ist zähflüssiger. Der Grad der Zähflüssigkeit einer Milch ist von großem Einfluß auf die Ausrahmung, da der Widerstand, den die Fettkügelchen in der Milch finden, in sehr zähflüssiger Milch ein ganz erheblicher ist.

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

Bestandteile der Milch. Die hauptsächlichsten Bestandteile der Milch sind neben Wasser: Eiweißkörper, Fett, Milchzucker und Salze. Frischgemolkene Milch enthält noch Gase (CO_2, O, N), deren Menge jedoch nach dem Verlassen des Euters bald abnimmt.

Die **Eiweißkörper** der Milch bestehen hauptsächlich aus Kasein, weniger aus Albumin.

Das Kasein, ein zu den (phosphorhaltigen) Nukleoalbuminen gehöriger Körper, befindet sich in der Milch nicht in gelöstem, sondern in gequollenem Zustande (F. Hoppe-Seyler[1]), F. Soxhlet[2]; das beweist folgender Versuch von J. Lehmann[3]. Bringt man Milch auf eine poröse Tonplatte, so dringen die gelösten Substanzen (Milchzucker, Salze, Albumin) in dieselbe ein, während Fett und Kasein auf der Oberfläche zurückbleiben.

Das Kasein als solches ist in Wasser und ebenso in verdünnten Säuren unlöslich. Es hat nach F. Söldner[4] den Charakter einer mehrbasischen Säure und bildet zwei Reihen von Salzen, basische und neutrale. Die Salze sind in Wasser leicht löslich. In der Milch ist das Kasein als neutrales Kasein-Calcium vorhanden.[5] Neutrale oder schwach saure Kaseinlösungen können gekocht werden, ohne daß sie koagulieren;[6] erst ein Zusatz von Säure (Mineralsäure, Essigsäure, Kohlensäure), welche der Verbindung die Base entzieht, bewirkt eine Fällung des Kaseins.

---

[1] Pflügers Arch. f. Physiol. 1873. **7**, 414. — [2] Journ. f. prakt. Chem. 1872. **6**, 41. — [3] Bericht über d. Sitz. d. Kgl. bayr. Akad. d. Wiss. v. 7. Juli 1877. L. gründete auf dieses Verhalten eine Methode der Fett- und Kaseinbestimmung in der Milch. Siehe: Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1887. **17**, 383. — [4] F. Söldner, Die Salze der Milch. Diss. Erlangen. 1888. — [5] Nutrose, sowie Plasmon sind Kaseinnatrium (W. Prausnitz u. H. Poda, Ztschr. f. Biol. 1900. **39**, 277), Eukasin ist Kaseinammonium (E. Salkowski, das. 1899. **37**, 401). — [6] Kaseinkalklösungen überziehen sich beim Kochen, wie die Milch, mit einer Haut. Siehe oben.

Das durch spontane Gerinnung (Milchsäuregärung) erhaltene Kasein ist identisch mit dem durch Essigsäurezusatz gewonnenen. (Renat. Kapeller.[1])

Aus einer neutralen Kaseinlösung oder aus der Milch wird das Kasein auch durch Kochsalz oder Magnesiasulfat ausgesalzen, wenn die Flüssigkeit völlig gesättigt wird. Metallsalze (Kupfer-, Zinksulfat, Alaun) fällen eine neutrale Kaseinlösung vollständig.

Wesentlich verschieden von dem durch Säuren ausgefällten „Säurekasein" ist die bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Kalksalz (Calciumphosphat) mit Lab gewonnene Fällung, das „Labkasein", von dem weiter unter die Rede sein wird.

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

Bejaht wurde diese Frage schon 1841 von J. Scherer[2], ferner 1852 von N. Lieberkühn[3].

Gegen die Identität machten F. Hoppe-Seyler und A. W. Zahn[4] verschiedene Einwände.

F. Soxhlet dagegen[5] nahm die Identität zwischen Kasein und Kalialbuminat als bewiesen an. Er sagt: Der Milchzucker verwandelt sich beim Stehen der Milch an der Luft oder durch Einwirkung von Lab in Milchsäure. Diese führt allmählich das neutrale Phosphat in saures über unter gleichzeitiger Bildung von milchsaurem Alkalisalz, wodurch die saure Reaktion der Milch neben der alkalischen immer deutlicher hervortritt. Die Menge des sauren Phosphates und des milchsauren Alkalis wächst immer mehr, die des neutralen Phosphates nimmt ab. Hat dies Verhältnis eine bestimmte Grenze (32 Mol. saures Salz auf 1 Mol. neutr. Salz) überschritten, so erfolgt die Gerinnung, indem das saure Phosphat dem Kalialbuminat das Alkalimetall entzieht. Dadurch wird eine entsprechende Menge sauren Phosphates wieder in neutrales zurückgebildet und im Moment des Gerinnens tritt die alkalische Reaktion der Milch neben der sauren wieder deutlich hervor. Auch die Labfällung sollte nach S. mit der Säurefällung identisch sein, indem erstere nicht durch ein spezifisches Ferment des Labs, sondern durch die dem Lab anhängende Milchsäure bewirkt werde.

Auf Grund neuerer Untersuchungen von Nasse, F. Hoppe-Seyler und N. Lubavin, A. Schmidt, W. Heintz, O. Hammarsten mußte jedoch diese Auffassung wieder fallen gelassen und angenommen werden, daß es sich bei der Gerinnung der Milch durch Lab nicht um eine Entwicklung von Milchsäure aus Milchzucker, sondern um eine spezifische Wirkung des Labs auf das Kasein handelt. Nasses Untersuchungen[6] sprechen dafür, daß der Käsestoff die sein Verhalten in der Milch charakterisierenden Eigenschaften nicht der Gegenwart von Alkalisalzen, sondern vielmehr der von Erdphosphaten verdankt. Sie beweisen, daß die Gerinnung einer Kaseinlösung durch Lab nicht etwa die Folge einer Säurewirkung, sondern die einer spezifischen auch bei gänzlicher Abwesenheit von Milchzucker eintretenden Wirkung des Labs zuzuschreiben ist. Lösungen von Kali-, Natron- und Kalkalbuminat werden nämlich durch reines Lab gar nicht, auch nicht bei Gegenwart von Milchzucker, wohl aber durch gewöhnliches Magenschleimhautextrakt in Gegenwart von Milchzucker zum Gerinnen gebracht,

[1] Ren. Kapeller, Untersuchungen üb. d. Kasein. Diss. Dorpat 1874. — [2] Ann. d. Chem. u. Pharm. **40**, 19. — [3] Poggend. Ann. **86**, 117. — [4] W. Fleischmann, Das Molkereiweisen (Otto Birnbaum, landw. Gew. 4 T.) 11. — [5] Journ. f. prakt. Chem. 1872. N. F. **6**, 1. — [6] W. Fleischmann, l. c. 715.

und zwar allein infolge einer Säurewirkung, weil die Auszüge der Magenschleimhaut stets auch Milchsäureferment enthalten, welches den Milchzucker in Milchsäure überführt.

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

Nach A. Schmidt läßt sich aus der Milch durch Dialyse eine völlig alkalifreie Kaseinlösung herstellen, welche durch Ansäuern ganz gefällt wird; Kasein kann somit kein Alkalialbuminat sein.

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

O. Hammarstens ausführliche Arbeiten,[1] welche später von M. Arthus und C. Pages bestätigt wurden, zeigen, daß das Labkasein ganz andere Eigenschaften besitzt als das Säurekasein. Eine Lösung von Säurekasein in Kalkwasser gibt, mit verdünnter Phosphorsäure neutralisiert, eine opalescierende Flüssigkeit, in der das Kasein in gequollener oder gelöster Form vorhanden ist; eine gleiche Lösung des Labkaseins gibt beim Neutralisieren sofort eine starke Kaseinausscheidung. Die Lösung des Säurekaseins in Kalkwasser wird durch Lab nicht koaguliert; es entsteht aber sofort ein Niederschlag, wenn der Kaseinlösung vorher Calciumphosphat zugesetzt wurde, ein Beweis, daß der phosphorsaure Kalk bei der Koagulierung des Kaseins durch Lab eine bedeutsame Rolle spielt.

O. Hammarsten kommt zu dem Schlusse, daß das Lab direkt modifizierend auf das Kasein einwirkt, und daß sich aus dem Extrakte des Labmagens der Kälber ein Ferment isolieren läßt, welches Milch und milchzuckerfreie Kaseinlösungen fast augenblicklich koaguliert, dagegen Milchzucker nicht in Milchsäure überführt. Dieses Ferment verdient allein den Namen „Lab“ im Gegensatz zu den Labflüssigkeiten oder den gewöhnlichen Magenaufgüssen, welche neben dem Lab auch noch andere Stoffe enthalten.

Durch die Vermittlung des Labs wird das in der Milch als neutrales Kalksalz gelöste Kasein in zwei neue Proteinkörper gespalten, das Parakasein und das Molkeneiweiß; ersteres, seiner Menge nach bedeutend überwiegend, ist, wie das Kasein, ein Nukleoalbumin, hat den Charakter einer Säure und bildet mit Basen (Alkalien oder Kalk) in Wasser lösliche Salze. Diese Parakaseinsalze haben aber große Neigung, mit löslichen Kalksalzen Doppelsalze zu bilden, die in neutralen Flüssigkeiten unlöslich sind. Die Milch, eine annähernd neutrale Flüssigkeit, enthält reichlich lösliche Kalksalze; es wird daher der Parakaseinkalk unmittelbar nach seiner Bildung sich mit anderen Kalksalzen verbinden und als festes Gerinnsel, Käse, abscheiden, während das in sehr geringen

[1] Malys Jahresb. f. Tierchemie 1872. **2** u. 1874. **4**; O. Hammarsten, Zur Kenntnis des Kaseins u. d. Wirkung des Labfermentes, Upsala 1877; vergl. M. Arthus u. C. Pages, Untersuchungen über d. Labwirkung und die Koagulation d. Milch. Arch. de Physiol. 1890. **2**, 331. 540; sowie Mém. soc. biol. 1891. **43**, 131.

Mengen auftretende Molkenprotein in Lösung bleibt. Vgl. J. J. Ott de Vries und F. W. J. Boekhout, Beitrag zur Kenntnis der Labgerinnung. Landw. Versuchsst. 1901, **55**, 221.

Zur Gewinnung des Molkenproteins erhitzt man das Filtrat von der Labfällung zum Sieden, filtriert, engt stark ein und fällt mit 96 proz. Alkohol. Man reinigt es durch Lösen in Wasser und nochmalige Fällung mit Alkohol (H. Köster[1]).

Neben dem Kasein sind in der Milch noch zwei andere Eiweißstoffe in geringerer Menge vorhanden, welche nach der Ausfällung des Kaseins neben dem Molkenprotein in den Molken gelöst zurückbleiben, das Laktoglobulin und das Laktalbumin; diese Körper hat J. Sebelien[2] eingehend studiert.

Hat man das Kasein aus der Milch durch Kochsalz vollkommen ausgesalzen und sättigt man sodann das neutrale Filtrat mit Magnesiasulfat, so erhält man eine neue Eiweißfällung, die sich nach dem Reinigen als ein Globulin, Laktoglobulin erweist und die Eigenschaften des Serumglobulins teilt.[3]

Werden die Eiweißstoffe aus der Milch mit Ammonsulfat ausgesalzen, wieder in Wasser gelöst und nun aus dieser Lösung das Kasein mit Kochsalz, dann das Globulin durch Magnesiasulfat abgeschieden, so kann man aus dem nun kasein- und globulinfreien, salzgesättigten Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure nochmals einen Eiweißkörper fällen, das Laktalbumin; dasselbe ist nach seiner Zusammensetzung dem Serumalbumin nahe verwandt und hat nachstehende Zusammensetzung:

52.19 % C, 7.18 % H, 15.77 % N, 23.13 % O, 1.73 % S.
Spezifische Drehung $\alpha(D) = -37^0$.

Hammarstens Kasein zeigt folgende Zusammensetzung:

53.0 % C, 7.0 % H, 15.7 % N, 22.65 % O, 0.8 % S, 0.85 % P.
Spezifische Drehung $\alpha(D) = -80^0$.

Das Vorhandensein anderer Eiweißkörper, insbesondere von Pepton und Albumosen, in der Milch ist mit Sicherheit nicht nachgewiesen. O. Hammarsten hält es für wahrscheinlich, daß die von einigen Chemikern beschriebenen Körper (das Laktoprotein von Millon und Comaille, die Albuminose von M. Bouchardat und A. Quevenne u. s. w.) nur Laboratoriumsprodukte, Zersetzungs- oder Umwandlungsprodukte der wirklichen Eiweißstoffe sind. E. Duclaux[4] dagegen möchte annehmen, daß in der Milch nur ein Eiweißstoff, das Kasein, vorhanden ist, und daß dieses in verschiedenen Formen (fest, kolloidal, flüssig) auftreten könne.

---

[1] Malys Jahresb. d. Tierchemie 1881. **11**, 15. — [2] Ztschr. f. physiol. Chem. 1885. **9**, 445 und Journ. of Physiol. 1891. **12**, 95; vergl. auch O. Hammarsten, das. 1883. **7**, 249; ferner R. Hewlett, Journ. of Physiol. 1892. **13**, 798; M. Arthus, Arch. de Physiol. 1893, 673. — [3] Da Globulin auch durch Kochsalz, und zwar unvollkommen, gefällt wird, befindet sich auch ein Teil desselben in der Kaseinfällung. — [4] Sur le lait., Paris 1887.

Erwähnt sei noch, daß M. Siegfried[1] in neuerer Zeit aus der von Kasein, koagulierbarem Eiweiß und Erdphosphaten befreiten Milch durch Zusatz von Eisenchlorid einen nukleinartigen, P-haltigen Körper gefällt hat, der aus dem Eisensalz einer Phosphorfleischsäure besteht, die nicht mit der Phosphorfleischsäure des Muskels identisch ist.

Siehe noch: Carl Storch, Beiträge zur Kenntnis der Eiweißkörper der Kuhmilch. Monatsh. f. Chem. 1899. **20**, 837.

Wenn aus der Milch durch Fällung mit Kupfersulfat unter Einhaltung möglichst neutraler Reaktion alle Eiweißstoffe gefällt sind, so enthält das Filtrat stets noch Stickstoff; dieser gehört verschiedenen, wasserlöslichen Extraktivstoffen an, deren Natur nicht völlig klar ist. Sicher gehören hierher der Harnstoff — Kuhmilch soll 7—10 mg Harnstoff im Liter enthalten —, das Kreatinin, möglicherweise auch Xanthinbasen.

Vergl. A. Schmidt-Mühlheim, Über stickstoffhaltige Körper in der Kuhmilch. Pflügers Arch. 1883. **30**, 379.

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

Babcock[2] nimmt an, daß die Fettkügelchen von einem Stoffe umgeben sind, den er das „Fibrin" der Milch nennt. Andere Autoren dagegen (Bouchardat, Quevenne, Baumhauer, Quincke etc.) betrachten die Milchkügelchen als Fettkörperchen, um welche herum sich durch Molekular-Attraktion eine Schicht von Kaseinlösung oder einer dichteren Flüssigkeit gebildet hat.

Diese letztere Ansicht, welche hauptsächlich durch F. Soxhlet vertreten wird, ist heute wohl allgemein als die richtige angenommen. Nach Soxhlet[3] ist die Milch eine Emulsion; künstliche Emulsionen von Alkalialbuminaten mit Fett oder Öl zeigen dasselbe Verhalten gegen Äther wie die Milch. Sollen die Fettkügelchen sich in Äther lösen, so muß zuvor eine Störung des Emulsionszustandes eingetreten sein.

Soxhlet zeigt, daß man der Milch alles Fett entziehen kann, wenn

[1] Ztschr. f. physiol. Chem. 1896. **21**, 373. — [2] Amer. Dairyman; durch Milchztg. 1888. **17**, 809. — [3] Landw. Versuchsst. 1876, **19**, 118.

man dem Äther auf 3 Vol. 1 Vol. Alkohol zusetzt, der doch keine lösende Wirkung auf Kasein besitzt; man könnte nun aber annehmen, daß durch die wasserentziehende Wirkung des Alkohols eine Kontraktion des gequollenen Kaseins und damit ein Zerreißen der Haptogenmenbran herbeigeführt werde. Versetzt man aber eine Milch mit Lab und läßt gerinnen, so ist man sehr leicht imstande, dieser Milch alles Fett durch Äther zu entziehen; in diesem Falle kann aber von einer lösenden Wirkung des Labs auf die Haptogenmembran oder von einer Sprengung der Kaseinhaut doch keine Rede sein. Schüttelt man ferner drei, mit einigen Tropfen Kalilauge versetzte, Portionen Milch mit Äther, Chloroform oder Benzin, so tritt in der ersten Portion eine Lösung des Fettes ein, in den beiden anderen Portionen nicht, obgleich Benzin und Chloroform ebenso gute Fettlösungsmittel sind als Äther. Wäre die Lösung des Fettes darin begründet, daß der Äther die von festen Kaseinhüllen befreiten Milchkügelchen erreichen kann, so müßten auch Benzin und Chloroform dieselben erreichen und lösen. Dies ist aber nicht der Fall. Daß der Äther allein das Fett löst, hat darin seinen Grund, daß dies Lösungsmittel eine Nebenwirkung ausübt, nämlich auf den Käsestoff wasserentziehend wirkt, den Quellungszustand desselben ändert und dadurch die Fettkügelchen einer Auflösung zugänglich macht. Benzin und Chloroform lassen den Käsestoff unberührt, den Quellungszustand desselben unverändert und können infolgedessen eine Lösung des Fettes nicht bewirken. Auch der Butterungsprozeß läßt sich ohne Annahme einer Kaseinmembran recht wohl erklären.

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

Siehe auch V. Storch, Über den Bau der Milchfettkügelchen, Kopenhagen 1897. Referiert in Ztschr. f. Unters. Nahr. u. Genußm. 1898, 131. — H. Droop Richmond, Analyst 1900, **25**, 225. (Entgegnung).

Das Milchfett besteht hauptsächlich aus den Glyzeriden der höheren gesättigten Fettsäuren, der Palmitin- und Stearinsäure (feste Bestandteile des Fettes), und dem Glyzerid der ungesättigten Ölsäure (flüssiger Bestandteil des Fettes); ferner enthält dasselbe noch

geringere Mengen von Glyzeriden der niederen flüchtigen Fettsäuren, der Butter-, Kapron-, Kapryl-, Kaprin- und Myristinsäure, welche das Aroma des Fettes bedingen.

Außerdem ist im Milchfett noch Lecithin (M. Gobley), Cholesterin (A. Schmidt-Mühlheim[1]) und ein gelber Farbstoff nachgewiesen.

Der Schmelzpunkt des Milchfettes liegt zwischen 28 und 33° C., der Erstarrungspunkt zwischen 19 und 24° C.

Für das Milchfett ist der außergewöhnlich hohe Gehalt an Glyzeriden der flüchtigen Fettsäuren charakteristisch. Über den Einfluß, welchen verschiedene Ernährungsbedingungen etc. auf das Milchfett ausüben, siehe unter „Butter".

Der **Milchzucker,** die **Laktose,** ein Kohlehydrat ($C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$) ist ein charakteristischer Bestandteil der Milch. Derselbe bleibt nach der Abscheidung des Kaseins in den süßen Molken gelöst zurück, aus welchen er durch Eindampfen und Auskrystallisierenlassen oder durch Fällung mit Alkohol gewonnen werden kann.

Zur technischen Gewinnung des Milchzuckers[2] werden die süßen Molken — in den sauren Molken ist ein großer Teil des Milchzuckers in Milchsäure übergegangen — im Kleinbetriebe (der Sennereien in der Schweiz, Oberbayern und Tirol) über freiem Feuer zum Sirup eingedampft und dieser an kühlem Orte der Kristallisation überlassen. Der auskristallisierte „Zuckersand" wird dann noch einige Male mit möglichst kaltem Wasser gereinigt und nun der Raffinerie zugeführt.

Im Großbetriebe werden die süßen, mit Soda fast neutralisierten (damit der Milchzucker beim Eindampfen nicht durch Milchsäure invertiert wird — Molken in Vakuumkesseln auf 30—32° Beaumé (warm gemessen) eingeengt, sodann in eiserne Kristallisationskästen abgelassen und unter Abkühlung (Einsetzen in kaltes Wasser, Einhängen von Kühltaschen) zur Kristallisation aufgestellt. Der nach etwa 24 Stdn. in dem Sirup entstandene kristallinische Absatz wird mittels Zentrifugen abgeschieden.

Der ausgeschleuderte Sirup enthält noch etwa $^1/_3$ des ursprünglichen Zuckergehaltes der Molken, welcher durch den Gehalt dieser an Salzen und Eiweiß am Kristallisieren verhindert war. Durch Erhitzen bis zur Kochtemperatur wird das Albumin ausgeschieden und mittels eines Siebes von der Flüssigkeit getrennt. Der zwischen Holzpressen ausgepreßte Albuminkuchen wird mit Kartoffeln, Rüben etc. vermischt als Futtermittel verwendet, oder zu Quarzkäse oder nach Marpmann mit Mehl zu Brot verarbeitet. Die von Albumin befreite Flüssigkeit wird wie oben zur Kristallisation eingedampft, die erkaltete breiige Masse mit kaltem Wasser gemischt und der noch auskristallisierte Zucker durch Zentrifugieren gewonnen.

Die abgeschleuderte Flüssigkeit, welche noch lösliche Eiweißstoffe, Salze und nicht auskristallisierten Zucker enthält, bildet das Rohprodukt zur Milchsäurefabrikation, wird auch als Futter oder wegen ihres hohen Gehaltes an P_2O_5, Kali u. N, zu Düngungszwecken verwendet.

Der oben gewonnene Rohzucker wird zur Raffinierung in Wasser von 50° C. gelöst (Konzentration der Lösung 13—15° B.). Unter Zufügen von 0.2% Essigsäure (um noch vorhandene Eiweißstoffe zu fällen), von schwefelsaurer

[1] Pflügers Arch. f. ges. Phys. 1883. **30**, 384. — [2] Vergl. Gg. Zirn, Milchztg. 1895. **24**, 481. 497.

Magnesia (um Phosphorsäure zu binden) und von Knochenkohle (welche die Masse entfärbt und Riechstoffe aufnimmt) wird die Flüssigkeit aufgekocht und dann über eine Filterpresse geleitet, welche den ausgeschiedenen Niederschlag zurückhält.

Die abgelaufene Zuckerlösung wird im Vakuumapparat auf 35° B. eingekocht, in kupferne Kristallierkästen abgelassen und nach Abkühlung zentrifugiert. Die in der Zentrifugentrommel verbleibenden Kristalle sind das 1. Produkt. Die ausgeschleuderte Flüssigkeit wird zur Gewinnung des 2. Produktes, die von diesem getrennte zur Gewinnung des 3. Produktes eingekocht und wieder wie oben behandelt.

Der gereinigte Milchzucker besitzt schwach süßen Geschmack; er bildet weiße, rhombische Prismen mit 1 Molekül Krystallwasser, das er beim Erhitzen auf 130—140° C. verliert, bei weiterem Erhitzen geht er in eine braune, amorphe Masse über und erleidet eine Zersetzung (Bildung von Laktokaramel, $C_6H_{10}O_5$). Er ist in 6 T. kaltem, in 2.5 T. heißem Wasser löslich, in Alkohol, auch in Äther unlöslich. Das spez. Drehungsvermögen des Milchzuckers ist nach G. Schmöger[1] $\alpha(D) = +52°, 53$. Milchzuckerlösungen zeigen Birotation, d. h. die unmittelbar nach dem Auflösen beobachtete Drehung ist eine größere, als die Drehung nach 24 stündigem Stehen.

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

Mit gewissen Schizomyceten geht er in Alkoholgärung über, wobei er nach E. Fischer[2] durch ein Enzym, die Laktase, in Glukose und Galaktose gespalten wird.

Als spezifische, regelmäßig in saurer Milch auftretende Milchsäuregärungserreger, Milchsäurebakterien, führt H. Scholl[3] 10 Bakterien an, welche l. c. ausführlich beschrieben werden. Der eingeleiteten Milchsäuregärung gesellt sich, sowie eine gewisse Menge Milchsäure gebildet ist, besonders bei einer zwischen 30 und 35° C. liegenden Temperatur rasch die Buttersäuregärung zu, welche wieder durch andere Fermente eingeleitet wird.

Bisher wurde angenommen, daß nur Bakterien, nicht aber Sproßpilze (Hefen) eine Spaltung des Milchzuckers bewirken könnten, indessen gelang es G. Grotenfelt[4], eine Saccharomycesart zu isolieren, welche ebenfalls Milch zum Gerinnen bringt; er nannte sie Saccharomyces acidi lactici.

Neben dem Milchzucker hat H. Ritthausen[5] noch ein anderes Kohlehydrat in der Milch nachgewiesen, welches Ähnlichkeit mit Dextrin besitzt.

---

[1] Berl. Ber. 1880. **13**, 1915. — [2] Berl. Ber. 1895. **28**, 1431. — [3] H. Scholl, Die Milch etc., Wiesbaden 1891, 27 u. f. — [4] Fortschritte d. Med. 1889, 121; Wochenschr. f. Br. 1889, 442. — [5] Journ. f. prakt. Chem. N. F. **15**, 348.

E. Marchand berichtet, daß die frische Milch gesunder Kühe stets freie Milchsäure enthalte; J. Soxhlet, Th. Henkel[1] und A. Scheibe[2] haben Zitronensäure als normalen Bestandteil der Kuhmilch nachgewiesen. Die Zitronensäure stammt nach Soxhlet und Henkel entweder aus dem Futter (Heu und Grünfutter) oder aus den bei der Zellulosegärung auftretenden Zerfallprodukten. Scheibe widerstreitet dieser Annahme und neigt zu der Ansicht, daß Zitronensäure ein spezifischer Bestandteil der Milch sei. Auch die Frauenmilch enthält Zitronensäure.

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

Nach F. Söldner[3] sind 36—56 % der in der Milch enthaltenen Phosphorsäure und 53—72 % des in der Milch enthaltenen CaO nicht im Serum gelöst, sondern in suspendiertem oder kolloidalem, nicht filtrationsfähigem Zustande vorhanden. Ein Teil des im Serum fehlenden Kalkes ist an Kasein gebunden, ein anderer Teil als ein Gemenge von Di- und Tri-Calciumphosphat suspendiert vorhanden.

Von **Gasen** wurden in frischer Milch nachgewiesen: freie Kohlensäure, Stickstoff und geringe Mengen Sauerstoff. E. Pflüger[4] fand in Kuhmilch 0.1 % Sauerstoff, 7.5 % freie und 0.01—0.2 % gebundene Kohlensäure und 0.75 % Stickstoff.

Verschiedene Milchsorten.

1. Die Kuhmilch.

Chemische Zusammensetzung. Der Gehalt der Milch an den im vorhergehenden besprochenen Bestandteilen ist von verschiedenen Verhältnissen (siehe unten!) abhängig; es kann daher von einer konstanten chemischen Zusammensetzung des einzelnen Gemelkes einer Kuh im allgemeinen keine Rede sein. W. Fleischmann[5] gibt für die in Deutschland herrschenden Verhältnisse folgende mittlere chemische Zusammensetzung der Tagesmilch größerer Kuhherden (15 und mehr Stück) und die Grenzen für die Mengen der einzelnen Bestandteile:

	Mittel:	Grenzen:
Wasser	87.75 %	87.5—89.5 %
Fett	3.40 „	2.7— 4.3 „
Stickstoffsubstanz	3.50 „	3.0— 4.0 „
Michzucker	4.60 „	3.6— 5.5 „
Mineralbestandteile . . .	0.75 „	0.6— 0.9 „

[1] Landw. Versuchsstat. 1891. **38**, 143. — [2] Landw. Versuchsstat. 1891. **38**, 153; ref. Hilgers, Vierteljahrschr. 1891. **6**, 297. — [3] Landw. Versuchsstat. 1888. **35**, 351. — [4] Pflügers Arch. 1869. **2**, 166. — [5] W. Fleischmann, Lehrb. d. Milchwirtschaft 1901, 49.

H. Droop Richmond[1] erhielt bei der Untersuchung von über 14000 Milchproben im Mittel 12.67% Trockensubstanz, 3.74% Fett und 8.93% fettfreie Trockensubstanz (Grenzen: 12.26—13.05% Trockensubstanz, 3.30—4.06% Fett.)

Das spezifische Gewicht der Kuhmilch liegt gewöhnlich zwischen 1.029 und 1.033 bei 15° C.; seltener geht es auf 1.034. Der oben angegebenen mittleren Zusammensetzung (v. W. Fleischmann) entspricht ein spez. Gew. von 1.03165 bei 15° C.

Das Gewichtsverhältnis von Fett zur Sticktoffsubstanz ist das von 100 : 103.

Die Trockensubstanz, d. h. die Summe aller Milchbestandteile ohne das Wasser beträgt im Mittel 12.25%, ihr spez. Gew. bei 15° C. ist 1.334, ihr Fettgehalt im Mittel 27.75%.

Die fettfreie Trockensubstanz beträgt im Mittel 8.85% vom Milchgewicht; sie hat ein annähernd gleichbleibendes spez. Gew. von 1.6 bei 15° C.

Die größten Schwankungen weist der Fettgehalt, die geringsten das spez. Gew. der Milch und die fettfreie Trockensubstanz auf.

Die Asche der Kuhmilch hat nach J. König[2], M. Schrodt[3] und W. Fleischmann[4] folgende Zusammensetzung:

	König	Schrodt	Fleischmann
Kaliumoxyd	24.65%	25.42%	23.54%
Natriumoxyd	8.18 „	10.94 „	11.44 „
Calciumoxyd	22.42 „	21.45 „	22.57 „
Magnesiumoxyd	2.59 „	2.54 „	2.84 „
Eisensesquioxyd	0.29 „	0.11 „	0.31 „
Schwefelsäureanhydrid	2.52 „	4.11 „	— „
Phosphorsäureanhydrid	26.28 „	24.11 „	27.68 „
Chlor	13.95 „	14.60 „	15.00 „
	100.88%	103.28%	103.38%
Ab Sauerstoff für Chlor		3.28 „	3.38 „
		100.00%	100.00%

In der Milch findet sich wahrscheinlich keine Schwefelsäure; die in der Asche auftretende ist wohl nur ein Verbrennungsprodukt der schwefelhaltigen Stickstoffsubstanz.

Siehe auch L. Vaudin, Über d. Gehalt d. Milch an Aschenbestandteilen etc. La laiterie 1897, 107; Molk. Ztg. 1897, 451.

Einflüsse auf die Beschaffenheit und Zusammensetzung der Kuhmilch.

1. **Die Laktationsperiode.** Die Zeit, während welcher ein Tier fortdauernd Milch gibt, die Laktationsperiode, dauert im allgemeinen 300 Tage; ist diese Zeit vorüber, so „steht das Tier trocken". Ausnahmsweise kommt es vor, daß vorzügliche Milchkühe bis zum bevor-

[1] Analyst 1900. **25**, 225. — [2] Chemie der menschl. Nahr.- u. Genußm. II, 227. — [3] Landw. Versuchsstat. 1884. **31**, 55. — [4] Ber. üb. d. Tätigk. d. milchwirtsch. Versuchsst. Raden 1881.

stehenden Kalben Milch geben und sogar fortgemolken werden müssen; in anderen Fällen verkürzt sich auch die Laktationsdauer. Die Milchabsonderung erreicht kurz nach dem Kalben ihren Höhepunkt und nimmt dann mehr und mehr ab, jedoch nicht gleichmäßig, sondern stoßweise. So lange die Kühe „frischmelk" sind (etwa einen Monat), liefern sie das größte Milchquantum; sodann macht sich ein Zurückgehen der Milchmenge ungefähr im Verhältnis von 8 : 5 bemerkbar; diese Phase, während welcher sich jedoch die Milchmenge ziemlich auf der bestehenden Höhe erhält, dauert etwa $2^1/_2$ Monate, worauf dann abermals eine Minderung (5 : 2) und gewisse Konstanz für mehrere Monate eintritt, bis schließlich gegen Eintritt des Trockenstehens eine dauernde und gleichmäßige Verminderung der Milchmenge Platz greift.

Einige Tage nach dem Kalben zeigt die Milch (**Kolostrummilch, Biestermilch**) ein abnormes Aussehen und abnorme Zusammensetzung. Sie ist dickflüssig, von gelblicher Farbe, nicht amphoter, sondern alkalisch oder sauer; wegen ihres hohen Gehaltes an Eiweißstoffen gerinnt sie sehr leicht beim Kochen. Der Gehalt an Trockensubstanz ist etwa doppelt so hoch wie bei gewöhnlicher Milch; der Fettgehalt bleibt ziemlich normal, das Fett ist aber arm an flüchtigen Säuren.[1] Neben den Fettkügelchen zeigt das Kolostrum noch zahlreiche sog. Kolostrumkörperchen, kernhaltige, granulierte Zellen mit zahlreichen Fettkörnchen, die durch ein hyalines Bindemittel verbunden sind. Der Gehalt an Stickstoffsubstanz ist sehr erhöht; die ungelösten Eiweißkörper überwiegen die gelösten um das 10—30 fache. Die Menge des Albumins und des Kaseins ist ungefähr dieselbe, wie in normaler Milch; die Menge des Globulins aber beträgt etwa das 2—4 fache des Kaseins.[2] Der Zuckergehalt ist gering; er besteht nicht aus Milchzucker, sondern wahrscheinlich aus Glukose. Der Gehalt an Salzen ist erhöht. Im Kolostrum finden sich reichliche Mengen von Lecithin und Cholesterin.

Die Zusammensetzung des Kolostrums ändert sich sehr bald; nach etwa 2 Tagen hat es die Zusammensetzung und Eigenschaften der gewöhnlichen Milch angenommen.

Nach W. Eugling[3] zeigte das zuerst ausgemolkene Kolostrum von 22 Kühen folgende chemische Zusammensetzung:

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

[1] L. F. Nilson, Malys Jahresber. d. Tierchemie 1887. **17**, 169; A. Pizzi, Staz. Sper. Ital. 1894. **26**, 615; Milchztg. 1895. **24**, 421. — [2] J. Sebelien, Ztschr. f. physiol. Chem. 1889. **13**, 171; Hugo Tiemann, Inaug.-Diss. Straßburg 1898; Ztschr. f. physiol. Chem. 1898. **25**, 363. — [3] Forsch. auf d. Geb. d. Viehh. 1878, 92; W. Kirchner, Handb. d. Milchwirtsch. 34.

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

Vergl. W. Fleischmann, Unters. d. Milch von 16 Kühen .... während der Dauer einer Laktation. Berlin 1891. Paul Parey. Landw. Jahrbücher, 1891. — Hugo Tiemann, Untersuchungen über die Zusammensetzung des Kolostrums mit besonderer Berücksichtigung der Eiweißstoffe desselben. Inaug.-Diss. Straßburg 1898; Ztschr. f. physiol. Chem. 1898. **25**, 363. — K. Hittcher, Gesamtbericht über d. Untersuchung d. Milch von 63 Kühen. Berlin. P. Parey 1899.

2. **Alter der Kühe.** Nach W. Fleischmann liefern die Kühe, entsprechend der Energie des Stoffwechsels, welche bei Kühen im 10. und 11. Jahre ihren Höhepunkt erreicht, im Mittel nach dem 6. Kalben — die Kühe werden meistens im 3. Jahre milchend — den höchsten Milchertrag. Je reichlicher die Milchabsonderung, desto geringer die Trockensubstanz.

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

Vergl. Backhaus, Ber. d. landw. Instit. d. Universität Königsberg 1899. **2**, 74; Biedermanns Ctrlbl. 1899, 493.

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

War die Kuh gesund, so wird die Milch nicht wesentlich geändert; eine fettreiche bleibt fettreich, eine fettarme bleibt fettarm. War die Kuh rinderig, so steigt der Fettgehalt. Die Milch kastrierter Kühe soll angenehmeren Geschmack besitzen (M. H. Lajoux[1]).

F. Schaffer[2] beobachtete bei Milch von einer an Nymphomanie leidenden Kuh neben 14.78% Trockensubstanz einen abnorm hohen Gehalt an Albuminaten (4.50%) und an Milchzucker (5.72%) und infolgedessen ein abnorm hohes spezifisches Gewicht (1.0383).

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

[1] Molk.-Ztg. 1891. **5**, 19 u. f.; Hilger, Vierteljahrsschr. 1891. **6**, 157. — [2] Rep. anal. Chem. 1884. **4**, 202.

spezifischen Eigentümlichkeiten, z. B. höherem Fettgehalt, innewohnt, ist unzweifelhaft.

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

W. Kirchner[1] fand bei drei Kühen verschiedener Rasse folgende Zahlen:

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

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

E. v. Borries[2] untersuchte die Milch zweier Kühe an 13 bezw. 9 aufeinanderfolgenden Tagen und erhielt folgende Schwankungen:

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

v. Borries führt die größeren Schwankungen bei Kuh I auf unregelmäßige Fütterung mit Buttermilch zurück.

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

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

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

Die letztgemolkene Milch ist fettreicher als die zuerstgemolkene (A. Schmidt-Mühlheim[5]).

J. B. Boussingault[6] ließ eine Kuh in sechs Abschnitten melken und erhielt folgende Zahlen:

[1] Milchztg. 1890. **19**, 731; Jahresber. f. Agric. Chem. 1890. **13**, 665. — [2] Milchztg. 1880. **9**, 285. — [3] Wiener landw. Ztg. 1887, 47. — [4] Milchztg. 1877. **6**, 215. — [5] Arch. f. d. ges. Physiol. **30**, 602. — [6] M. Kirchner, Handb. d. Milchwirtschaft 44.

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

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

Bei dreimaligem Melken ist auch der Gesamtmilchertrag höher als bei zweimaligem Melken.

Vergl. Hugo Kaull, Untersuchungen üb. d. Schwankungen in d. Zusammensetzung der Milch bei gebrochenem Melken. Ber. phys. Lab. u. Vers.-Anst. d. landw. Inst. d. Univ. Halle 1891, H. 8.; ref. Hilger, Jahresber. d. Agrikulturch. 1891. **14**, 566. — S. M. Babcock, Einfluß des Melkverfahrens auf die Menge und Güte der Milch. Ann. Report of the State agric. Experim. Stat. of Wisconsin; ref. Hilger, Jahresber. f. Agrik. 1890. **13**, 661. — Cotta u. Clark, Unterschied zw. Vor- und Nachmilch. Molk.-Ztg. 1889. **3**, 217; Hilger, Vierteljahrsschr. 1889. **3**, 135. — Edw. Ackermann, Über gebrochenes Melken. Chem. Ztg. 1901. **25**, 1160.

7. Das Futter.

Reichliche und gesunde Nahrung vermehrt die Milchmenge und den Gehalt derselben an festen Bestandteilen, während die Milch bei ungenügender, schlechter Nahrung quantitativ und qualitativ geringer wird.

Die Untersuchungen von J. B. Boussingault, G. Kühn, E. Wolff und M. Fleischer[1] haben ergeben, daß das größte Gewicht den im Futter vorhandenen N-Substanzen, den Proteinkörpern beizulegen ist, daß es die Proteinkörper sind, welche eine qualitativ und quantitativ bessere Ausbeute an Milch bedingen. Eine einseitige Fütterung mit Fett (Ölkuchen) oder Kohlehydraten hat keinen Einfluß auf die Menge und Güte der Milch, denn zum Aufbau der Milchdrüsenzellen können nur die Proteinstoffe das Material liefern, nicht das Fett und die Kohlehydrate. Durch proteinreiches Futter kann man Kasein und Fett vermehren, eine einseitige Erhöhung des einen oder des andern Bestandteiles ist nicht möglich. Kasein und Eiweiß steigen gleichmäßig bei eiweißreicher Nahrung, der Milchzucker dagegen nimmt etwas ab.

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

Nach W. Kirchner[2], Heinrich[3], Stutzer und Werner[4] verhalten sich Kokosnußkuchen und Erdnußkuchen, nach M. Schrodt und

[1] Journ. f. Landwirtschaft 1871, 1872, 1874, 1875, 1876, 1877. Sächs. landw. Ztg. 1875, 153. Die Versuchsstat. Hohenheim 1870, 35. Ann. de Chim. et Phys. (4) **9**, 132. — [2] Milchztg. 1878. **7**, 465. — [3] Das. 1891. **20**, 252. — [4] Landw. Jahrb. 1887, 819; Hilgers Vierteljahrsschr. 1887. **1**, 352.

v. Peter[1] Baumwollsamenkuchen ebenso wie Palmkernkuchen, wogegen nach letzteren das Fleischmehl zwar die Milchmenge, nicht aber den Fettgehalt der Milch zu erhöhen vermag.

Juretschke[2] konnte einen scharf hervortretenden Einfluß der Fütterung mit Kokoskuchen auf den Fettgehalt der Milch nicht nachweisen. Auch Backhaus[3] konnte durch Fütterung von Kühen mit Palm-, Erdnuß- und Baumwollsaatkuchen keine nennenswerte Beeinflussung des Fettgehaltes der Milch erzielen. F. Soxhlet[4] dagegen fand, daß ein reichlicher Fettgehalt der Nahrung den Fettgehalt der Milch wesentlich vermehrt, wenn nur das Fett in leichtverdaulicher Form (Emulsion) gegeben wird. Märkers[5] Versuche mit Palm- und Kokoskuchen bestätigen Soxhlets Angaben, zeigen aber, daß zugleich eine Verminderung der Milchproduktion eintrat. Die gleiche Beobachtung machte Fr. Falke.[6] Nach E. Ramm und W. Mintrop[7], S. Rohdin[8], O. Hagemann[9], E. Ramm[10] übt fettreiches Futter keinen Einfluß auf den Fettgehalt der Milch aus. Nach V. Henriques und C. Hansen[11] steigt bei fett- oder ölreicher Fütterung die Milchmenge und der prozentische Fettgehalt der Milch in den ersten 5—8 Tagen, um dann in 10—15 Tagen auf den normalen Gehalt zurückzukehren.

Wasserreiche Futtermittel (Schlempe, Rübenschnitzel, Küchenabfälle etc.) können, im Übermaß gegeben, zwar eine größere Milchmenge, zugleich aber eine weniger gehaltreiche (fett- und kaseinarme) Milch liefern. B. Koch[12] konnte eine Erhöhung der Milchmenge durch gesteigerte Wasseraufnahme (infolge starker Salzgaben) und eine erhebliche Verminderung der Trockensubstanz und ihrer Einzelbestandteile nicht beobachten.[13]

Die Fütterung mit Abfällen ist nicht immer unbedenklich, da dieselben einen günstigen Nährboden für Mikroorganismen bilden, bei mangelnder Reinlichkeit im Betriebe leicht dem Verderben anheimfallen und dann, wie überhaupt alle in Zersetzung und Gärung befindlichen Stoffe die Gesundheit der Tiere schädigen und nachteilig auf die Milch einwirken können (Durchfälle der Kinder).

Manche Futtermittel (Steckrüben, Rapskuchen, Rübenblätter, Schlempe etc.) geben der Milch und der aus ihr gewonnenen Butter zuweilen einen unangenehmen Beigeschmack.[14]

Die Frage, ob die in manchen Futtermitteln (Schlempe, Sauerfutter etc.)

---

[1] Milchztg. 1880. **9**, 471. — [2] Inaug.-Diss. Leipzig 1883. — [3] Journ. f. Landw. 1893. **41**, 328. — [4] Milchztg. 1896. **25**, 652. — [5] Milchztg. 1897. **26**, 543. — [6] Habilitationsschr. Halle 1898. — [7] Milchztg. 1898. **27**, 513. — [8] Das. 1898. **27**, 306. 323. — [9] Landw. Jahrb. 1899. **28**, 485. — [10] Milchztg. 1899. **28**, 817. — [11] Milchztg. 1899. **28**, 696. 708. — [12] Journ. f. Landw. 1901, **49**, 61. — [13] Das für den Körper bezw. die Milchdrüsen überflüssige Wasser wird durch die Niere fortgeschafft. — [14] Manchmal nimmt die Milch, besonders die warme, auch unangenehme Riechstoffe aus der Umgebung auf, z. B. Karbolgeruch aus desinfizierten Ställen. Siehe auch Th. Gruber, Die landw. Presse 1902. **29**, 446.

enthaltenen flüchtigen Fettsäuren selbst in die Milch übergehen, wird von H. Weiske[1] verneint, sofern nicht zu große Quantitäten der organischen Säuren zur Aufnahme gelangen; diese Futtermittel sind aber reich an Spaltpilzen, welche die Stallluft infizieren und aus dieser beim Melken in die Milch gelangen (F. Soxhlet).

Plötzlicher Futterwechsel (von Trockenfutter zu Grünfutter und umgekehrt, Zugabe von Kraftfuttermitteln etc.) kann von wesentlichem Einfluß auf die Beschaffenheit der Milch sein. Der Einfluß macht sich aber erst in 5—6 Tagen, nicht innerhalb der Stallprobenfrist bemerkbar.

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

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

Auf manche Individuen macht selbst die kräftigste Fütterung keinen Eindruck.

Siehe noch: W. Kirchner, Einfluß der Fütterung auf d. Fettgehalt der Milch. Vortrag. Molk.-Ztg. 1891. **5**, 9; Hilgers Vierteljahrsschr. 1891. **6**, 3. — Lüttig, Der Einfluß der verschiedenartigen Futtermittel auf d. Beschaffenheit d. Milch. Deutsche Vierteljahrsschr. f. öff. Ges.-Pflege 1892. **25**, 235. — W. H. Jordan u. C. G. Jenter, Die Quelle des Milchfettes. New-York, Agricultural Experiment Station, Bulletin Nr. **132**, 455 (1897); Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 333. — W. Caspari, Ein Beitrag zur Frage nach der Quelle des Milchfettes. Arch. Physiol. 1899, Suppl.-Bd. 267; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 330.

8. Körperbewegungen (Zugvieh).

Mäßige Bewegung, mäßige Arbeit übt einen günstigen Einfluß auf die Milchabsonderung aus. Das Milchquantum nimmt ab, der Gehalt an Trockensubstanz und Fett nimmt zu.

Vergl. Th. Henkel, Üb. d. Einfluß anstrengender Bewegung auf d. Milchproduktion Landw. Versuchsstat. 1895. **46**, 329; Hilgers Vierteljahrsschr. 1895. **10**, 495. — P. Dornic, Untersuch. üb. d. Einfl. d. Arbeit der Kühe. Milchztg. 1896. **25**, 331; Hilgers Vierteljahrsschr. 1896. **11**, 166. — Osc. Stillich, Die Arbeit d. Kühe. Leipzig, Hugo Voigt, 1896. Ref. Milchztg. 1896. **25**, 545. — A. Morgen, Versuche mit Milchkühen über den Einfluß der Arbeitsleistung etc. Landw. Versuchsstat. 1898. **51**, 117.

9. Temperatur- und Witterungsverhältnisse.

Plötzlicher Temperatur- und Witterungsumschlag (trockne Hitze, Regen und Kälte) kann eine abnorme Beschaffenheit der Milch (Abnahme des Fettgehaltes) bewirken. W. Kirchner[2] hatte Gelegenheit, den Einfluß zu beobachten, den ein sehr heftiger Schneesturm in der Nacht vom 25. auf den 26. Februar 1879 in Kiel auf die Milchsekretion von 5 Versuchskühen ausübte. Die Untersuchung der Milch ergab:

[1] Ztschr. Spiritind. 1889. **12**, 8. — [2] Handb d. Milchwirtsch. 41.

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

Vergl. Duncanson, Milchztg. 1895. **24**, 601.

10. **Gefrieren der Milch.**

Beim Gefrieren der Milch findet eine Entmischung der Milch statt. P. Vieth[1], Kaiser und Schmieder[2], Henzold[3]. Vgl. S. 119.

Milchfehler.

Unter Milchfehler versteht man Veränderungen der Milch, welche diese für ihre Verwertung als Nahrungsmittel oder zur Herstellung von Milchprodukten unbrauchbar bezw. minderwertig machen. Sie können bedingt sein durch eine abnorme bezw. krankhafte Milchabsonderung oder durch Bakterientätigkeit.

1. **Blutige Milch.** Diese entsteht bei Kühen, welche an Euterentzündung leiden, infolgedessen ein Blutaustritt im Euter stattgefunden hat; solche Milch zeigt meistens rote Streifen und einen roten Bodensatz. Die gleiche Erscheinung soll nach Füttern von Wasserpfeffer (Polygonum hydropiper) oder Fichtennadeln auftreten können.

2. **Rässe oder salzige Milch** zeigt eine veränderte Zusammensetzung für alle Bestandteile, besonders ein Zurücktreten von Milchzucker; in der Asche treten die Phosphate zurück, wogegen die Menge des Kochsalzes erheblich vermehrt ist. Von Klenze[4] führt diesen Milchfehler auf Folgen von Euterentzündungen zurück.

3. **Griesige, sandige Milch.** Aus bisher unbekannten Gründen scheidet sich innerhalb der Gänge, Kanäle und Milchbehälter des Euters phosphorsaurer Kalk in feinen Kristallen aus. Nehmen diese Ausscheidungen größere Dimensionen an, so können die Zitzengänge verstopft werden, Euterentzündungen entstehen, auch Milchsteine und Konkremente gebildet werden. (Fürstenberg[5]).

4. **Blaue Milch.** Das Blauwerden der Milch, längere Zeit nach dem Melken, ist nicht durch das Futter (Rhinanthusarten, Polygonumarten, Melampyrum arvense etc.),[6] sondern durch Organismen, den Bacillus cyanogenus Hueppe,[7] an den Enden abgerundete, lebhaft bewegliche Stäbchen, und Variationen dieser Spezies veranlaßt, welche den blauen Farbstoff, aber nur bei Gegenwart von Milchsäure abscheiden. Da der

[1] Milchztg. 1887. **16**, 106 u. 1890. **19**, 29. — [2] Das. 1887. **16**, 197. — [3] Das. 1886. **15**, 461. — [4] Käsereitechnik, 56. — [5] Fürstenberg, Die Milchdrüsen der Kuh, Leipzig 1868, 181. — [6] Nach Fütterung großer Mengen der Blumenbinse (Butomus umbellatus) soll die Milch schon beim Melken blau gefärbt erscheinen. — [7] Mittlgn. a. d. Kais. Ges.-Amt 1884. **2**, 309; vergl. L. Heim, das. 1887. **5**, 518; F. Lafar, Technische Mykologie, Jena 1897. **1**, 136.

Bac. cyanog. selbst keine Milchsäuerung hervorzurufen vermag, ist in der blauen Milch stets auch der Milchsäurebacillus tätig. (Symbiose, d. h. notwendiges Zusammenleben mehrerer Arten zur Hervorrufung gewisser Erscheinungen). Man hat früher angenommen, daß die blaue Farbe durch Zersetzung des Milchzuckers zustande komme; H. Scholl[1] hält den Farbstoff für ein Farbsalz, das aus dem Kasein abgespalten wird, dessen Base Ammoniak und dessen Säure der Fettsäurereihe angehörig sein dürfte. W. Zangemeister[2] hat auf spontan blau gewordener Milch einen Spaltpilz, Bac. cyaneo-fluorescens, gefunden; dieser ist dem B. cyanogenus verwandt.

5. **Rote Milch.** Wenn normale Milch sich beim Stehenlassen langsam rötet, so ist dies durch Bakterien verursacht, Als solche Urheber der Rotfärbung sind bekannt: Micrococcus prodigiosus, Bacillus lactis erythrogenes, Sarcina rosea Menge.

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

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

Bei Anwesenheit von Sarc. ros. ist die Färbung nicht gleichmäßig, sondern das Pigment ist in Streifen in der Milch verteilt.[3]

Siehe noch: Th. Gruber, Ctrlbl. f. Bakteriol. 1902 (II) **8**, 457 (Bac. lactorubefaciens).

6. **Gelbe Milch.** Als Ursache der Gelbfärbung gekochter Milch wurde der Bac. synxanthus Schröter erkannt; in ungekochte Milch konnte der Bacillus nicht übertragen werden.[4]

7. **Schleimige oder fadenziehende Milch.** Dieser Milchfehler wurde früher auf den Genuß von Pinguicula (Alex. Müller) zurückgeführt. A. Schmidt-Mühlheim[5] erkannte zuerst, daß sie durch Mikroorganismen veranlaßt sei. F. Hueppe, F. Löffler, L. Adametz, H. Weigmann u. a. haben dann später eingehendere Untersuchungen über die diese Milchzersetzungen bewirkenden Organismen gemacht. Während diese Veränderung der Milch vielfach (in der Schweiz) gefürchtet ist, wird dieselbe in anderen Gegenden nicht nur gewünscht, sondern sogar künstlich hervorgerufen. (Bereitung der langen Milch in Norwegen, und des Edamer Käses).

Die Ursache des schleimigen Zustandes der Milch ist entweder auf eine Verquellung der Membran der betreffenden Bakterien zurückzuführen, oder es wird der Milchzucker in eine schleimige Substanz umgewandelt, oder endlich es wird die schleimige Substanz von den Bakterien aus dem Kasein der Milch abgespalten.

Zu den hierher gehörenden Bakterien sind zu zählen: der Coccus der schleimigen Milch Schmidt Mühlheim, Aktinobacter (Sternbakterie) von E. Duclaux, Bact. lactis viscosus von L. Adametz,

[1] Die Milch etc., Wiesbaden 1891. — [2] F. Lafar, l. c. 138. — [3] Siehe F. Lafar, l. c. 128. — [4] Das. 130. — [5] Landw. Versuchsstat. 1881. **28**, 91.

Micrococcus Freudenreichii von A. Guillebeau, Streptococcus hollandicus, der Micrococcus der langen Wei von H. Weigmann, endlich verschiedene sog. Kartoffel- oder Erdbacillen.[1]

8. **Bittere Milch.** Ist die Milch schon beim Verlassen des Euters bitter, so wird dieser Fehler darauf zurückgeführt, daß entweder die Kühe altmelkend sind, oder an Euterentzündung leiden oder Bitterstoffe enthaltendes Futter erhalten haben. Tritt der bittere Geschmack erst beim Aufbewahren der Milch und mit begleitenden, tiefergehenden Zersetzungserscheinungen auf, dann ist der Fehler auf die Lebenstätigkeit von Bakterien zurückzuführen, und zwar nach F. Hueppe und H. Weigmann[2] auf die durch Bakterien bewirkte Umbildung von Eiweißstoffen in Peptone.

Die Fähigkeit, die Milch bitter zu machen, besitzen der Bac. lactis amari (Weigmann), der Microkoccus der bitteren Milch von Conn, der Bac. liquefaciens lactis amari von Freudenreich, sowie verschiedene Kartoffel- und Heubazillen.

9. **Käsige Milch.** Dieser Fehler wird wahrscheinlich durch verschiedene neben den Säuerungsbakterien vorhandene Bakterien und Pilze verursacht, welche ein labartiges und ein peptonisierendes Ferment enthalten, und solche, welche Gasbildung bewirken. Die Milch säuert nicht in normaler Weise, sondern das Kasein scheidet sich in größeren Flocken und Klumpen zusammengeballt aus.

10. **Seifige Milch**, zusammenfallend mit nicht gerinnender Milch oder nicht gerinnendem, schwer verbutterndem Rahm. Die einen unangenehmen, stechenden Geruch und einen seifigen Geschmack besitzende Milch gerinnt nicht bei längerem Stehen, sondern setzt einen schleimigen Bodensatz ab, während die überstehende Milch dünnflüssig und heller wird, häufig auch bitter schmeckt. Die Ursache dieser Erscheinung sind Bakterien, Schimmelpilze und Hefen, die ein „Lab und Pepsin" ähnliches Ferment abscheiden.

11. **Milch kranker Tiere.** Auch die Milch von Kühen, die an bestimmten Krankheiten leiden (Tuberkulose, Maul- und Klauenseuche, Milzbrand etc.) ist oft mehr oder weniger abnorm. So fand A. Winter-Blyth[3] z. B. in der Milch einer an Maul- und Klauenseuche erkrankten Kuh innerhalb 14 Tagen Schwankungen im Fettgehalt der Milch von 0.39—7.80 %.

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

---

[1] Vergl. F. Lafar, l. c. 250. L. Adametz, Milchztg. 1889. **18**, Nr. 50. — [2] Milchztg. 1890. **19**, 45. — [3] Chem. News. 1875, 224; Jahresber. f. Agrik. Chem. 1875/76.

Hirschberger[1] stellte durch Versuche an Meerschweinchen fest, daß Milch perlsüchtiger (tuberkulöser) Kühe in 20 Fällen 11 mal ansteckend wirkte. Nach H. C. Ernst[2] erwies sich die Milch von tuberkulösen Kühen in 28.5 % aller Fälle infektiös, selbst in Fällen, wo eine Affektion des Euters noch nicht wahrzunehmen war. Nach anderen Forschern hat sich die Milch tuberkulöser Kühe bis zu 55 % als infektiös erwiesen.[3]

Nach Kühnau[4] beträgt aber die Anzahl der mit Tuberkulose behafteten Rinder in Deutschland mindestens 20 % des Gesamtviehbestandes. K. Obermüller fand in 38 % Berliner Milchproben Tuberkelbazillen.

L. Heim[5] hat nachgewiesen, daß Tuberkelbazillen, auch in saurer Milch, 10—14 Tage infektionsfähig bleiben.

Tuberkelbazillen können direkt in der Milch enthalten sein, sie können aber auch erst nach dem Melken mit dem Kot der Tiere in die Milch gelangen.

Die Übertragung von Maul- und Klauenseuche, sowie von Milzbrand wird als erwiesen angenommen. (Bußenius und Siegel[6].)

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

R. G. Freeman[7] berichtet, daß 53 Epidemien von Typhus, 26 von Scharlach, 11 von Diphtherie, 2 von Maul- und Klauenseuche durch Milch verbreitet waren.

Typhusbazillen können nach L. Heim (l. c.) und Hesse[8] in saurer Milch bis zu 35 Tagen lebensfähig bleiben. Über Fälle der Verbreitung von Typhus durch Milch berichten Roth[9], E. Almquist[10], M. Wilkens[11].

Cholerabazillen bleiben in süßer Milch mindestens so lange lebensfähig, als diese im Haushalte aufbewahrt zu werden pflegt, selbst in saurer Milch vermögen sie sich einige Tage zu halten (L. Heim[12]). Nach den Mitteilungen des Kaiserlichen Gesundheitsamtes hielten sich Cholerabazillen in sterilisierter Milch 10 Tage lang, in roher Milch waren sie nach 24 Stunden abgestorben.

Vergl. H. Weigmann, Milchztg. 1894. **23**, 491 und F. Basenau, Arch. f. Hyg. 1895. **23**, 170.

Diphtheriebazillen vermögen nach M. Schottelius und M. Ellerhorst[13] in roher Kuhmilch gut zu gedeihen; in sterilisierter Milch entwickeln sie sich weniger stark.

---

[1] Bakt. Centralbl. 1890. **7**, 5; Molk.-Ztg. 1889. **3**, 437. — [2] Americ. Journ. of Med. Sciences 1889, Nov.-Heft. — [3] Vergl. L. Rabinowitsch, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 801. — [4] Milchztg. 1896. **25**, 815. — [5] Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt 1889. **5**, 305. — [6] Milchztg. 1897. **26**, 73. — [7] Milk as an agency in the conveyance of disease. Medical Record. 1896. Milchztg. 1896. **25**, 684. — [8] Ztschr. f. Hyg. 1889. **5**, Heft 3. — [9] Deutsche Vierteljahrsschr. f. öff. Ges.-Pflege, **21**, Suppl. 39; **22**, 238. — [10] Ztschr. f. Hyg. **8**, Heft 1. — [11] Ztschr. f. Hyg. 1898. **27**, 264. — [12] l. c. — [13] Ctrlbl. f. Bakt. 1897. **20**, 897; Milchztg. **26**, 73.

Die Milch von kranken, mit Medikamenten behandelten Tieren kann unter Umständen Giftstoffe (Jod, Quecksilber, Blei etc.) enthalten; sie soll daher in der Regel nicht, oder wenigstens mit Vorsicht verwendet werden.

Konservierung der Milch.

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

Von chemischen Konservierungsmitteln werden hauptsächlich verwendet: kohlensaures und doppeltkohlensaures Natron, Ätzkalk, Borax, Borsäure, Salicylsäure. Direkte Untersuchungen, welche A. Lazarus[1] über den Einfluß dieser Chemikalien auf das Bakterienleben, auf die Säurebildung und Gerinnung der Milch anstellte, lassen dieselben als nicht geeignete Konservierungsmittel erscheinen.

Soda und doppeltkohlensaures Natron (0.3 %; bei größerer Zugabe erhält die Milch einen seifigen Geschmack) wirken auf das Bakterienleben nicht hemmend; Soda und doppeltkohlensaures Natron binden die etwa vorhandenen freien Säuren der Milch, verdecken den Säuregeschmack und hindern durch Lösung etwa geronnenen Kaseins das Gerinnen der Milch beim Kochen oder bei längerer Aufbewahrung. Die Säurebildung wird aber nicht zurückgehalten, die Vermehrung mancher pathogener Keime, z. B. der Cholerabazillen, sogar begünstigt. Durch die Tätigkeit der Milchsäurebakterien wird der Milchzucker in Milchsäure und Kohlensäure zerlegt, bis ein bestimmter Säuregrad den Organismen die Bedingungen zu ihrer weiteren Entwicklung entzieht. Durch Zusatz von Soda oder Bikarbonat wird aber die Säure neutralisiert, die Stoffwechselprodukte werden beseitigt, die Bakterien können sich ungestört weiter entwickeln und wir erhalten eine Milch, die sehr viel Milchsäurebakterien enthält und deren Genuß, besonders bei Kindern, leicht Verdauungsstörungen (Diarrhöen) veranlaßt. Anderseits gedeihen in solcher alkalischen oder neutralen Milch auch Fäulnisbakterien sehr gut, sodaß unter Umständen schon in kurzer Zeit durch Zersetzung der Eiweißkörper giftige Alkaloide entstehen können.

Das konsumierende Publikum aber wird über die Frische und die reinliche Behandlung der Milch getäuscht und des einfachsten Erkennungsmittels für die verdorbene Beschaffenheit (Gerinnung) beraubt.

Ätzkalk entfaltet in den zulässigen Dosen (0.15 %) keine, Borax (0.4 %) nur geringfügige, das Bakterienleben hemmende Eigenschaften. Ein Zusatz von 0.1—0.2 % Borsäure, eine Menge, die aus Geschmacks-

[1] Ztschr. f. Hyg. 1890. 8, 207; Hilgers Vierteljahrsschr. 1890. 5, 137.

und sanitären Rücksichten nicht überschritten werden dürfte, ist für die Konservierung der Milch völlig wertlos.

Salicylsäure zeigt eine wesentlich energischere Bakterienhemmung; das Sauerwerden verzögert sich bei Zugabe von 0.075 % (größere Mengen beeinflussen den Geschmack) um etwa zwei Tage; Cholerabakterien, nicht aber Typhusbazillen, gehen in dieser Lösung zugrunde. Es ist aber außerdem wohl auch noch unentschieden, ob nicht der tägliche Genuß salicylierter Milch auf den menschlichen Organismus, speziell den des Kindes, eine schädliche Wirkung ausübt (E. Vallin[1]).

Das sicherste Mittel zur erfolgreichen Bekämpfung des Bakterienlebens in der Milch bietet das Erhitzen derselben. Ein 15 Minuten langes Erhitzen der Milch auf 75° (Pasteurisieren) sowie ein einige Minuten langes Aufkochen der Milch genügt, um alle in derselben vorhandenen pathogenen Keime und auch weitaus die größte Anzahl der Saprophyten, besonders die für die Kinderernährung so gefährlichen Milchsäurebakterien sicher abzutöten. Um eine völlige Vernichtung sämtlicher Keime zu erzielen, die Milch vollkommen zu sterilisieren, müßte die Milch auf ca. 120° C. erhitzt werden; bei dieser Temperatur tritt aber eine Änderung des Aussehens (Bräunung, Karamelbildung) und ein Verlust an Aroma ein. In der Praxis begnügt man sich daher mit Sterilisierungsverfahren, durch welche sämtliche vegetative Bakterienformen, sowie etwa vorhandene pathogene Bakterien sicher getötet, die Dauersporen aber, soweit sie nicht auch vernichtet sind, derartig in ihrer Entwicklungsfähigkeit abgeschwächt werden, daß sie bei Brutwärme erst nach etwa 5—8 Tagen, bei gewöhnlicher Temperatur erst nach mehreren Wochen ihre verderbliche Wirkung auf die Milch äußern.

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

Es sind nun eine Reihe von sog. Milch-Pasteurisierapparaten konstruiert, welche bei Anwendung einer Temperatur von höchstens 75° C. eine Milch liefern sollen, die obigen Anforderungen entspricht. Nach den Untersuchungen von H. Bitter[2] wird aber von den meisten Apparaten das erstrebte Ziel nur unvollkommen erreicht, teils weil die Dauer des Erhitzens zu kurz ist, oder das Erhitzen zu ungleichmäßig geschieht, sodaß nicht einmal alle pathogenen Keime (Tuberkelbazillen werden erst bei einer 30 Minuten lang andauernden Einwirkung einer Temperatur von 68—69° C. getötet) vernichtet werden, teils weil eine Neuinfektion der pasteurisierten Milch vom Kühler und den Transportgefäßen nicht verhindert wird. H. Bitter und Seidensticker haben

[1] Rev. d'hygiène. Févr. 1897. — [2] Ztschr. f. Hyg. 1890. 7, 240.

einen Apparat konstruiert, welcher die angedeuteten Übelstände beim Erhitzen wie beim Kühlen umgeht und eine Milch liefert, die allen obengenannten hygienischen Anforderungen genügt. Siehe auch: Neuhaus, Gronwald und Oehlmann, Milchzeitung 1891. **20**, 434.

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

G. Gärtner (Gärtners Fettmilch) zentrifugiert die mit gleichviel Wasser verdünnte Milch so, daß er Rahm von 3 % Fett erhält, daß also etwa gleiche Teile Magermilch und Rahm (Fettmilch) abfließen; diese Fettmilch wird dann sterilisiert oder aufgekocht und erhält noch einen Zusatz von 3.5—4 % Milchzucker.

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

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

2. Die Frauenmilch.

Die Frauenmilch reagiert amphoter, wenngleich relativ stärker alkalisch als die Kuhmilch (G. Courant[2]).

Das spezifische Gewicht der Frauenmilch ist das gleiche wie das der Kuhmilch. Die Frauenmilch soll eine geringere Menge von Fettkügelchen enthalten als die Kuhmilch, die Fettkügelchen der Frauenmilch sollen aber größer sein.

Das Fett der Frauenmilch ist sehr arm an flüchtigen Säuren. Nach A. Pizzi[3] beträgt die Meißlsche Zahl nur 1.42. Die flüchtigen Säuren enthalten nur Spuren von Buttersäure (E. Laves[4]).

Die Frauenmilch hat im Vergleich mit der Kuhmilch einen höheren Gehalt an Albumin im Verhältnis zum Kasein. Das Verhältnis zwischen

---

[1] Chem. Ztg. 1891. **15**, 1201. — [2] Arch. f. Physiol. 1891. **50**, 109. — [3] Staz. Sperim. Ital. 1894. **26**, 615; Milchztg. 1895. **24**, 421. — [4] Ztschr. f. physiol. Chem. 1894. **19**, 373.

Albumin und Kasein in der Kuhmilch ist 1 : 6, in der Frauenmilch 1 : 1. Das Kasein der Frauenmilch hat andere Eigenschaften als das der Kuhmilch. Durch Lab wird das Frauenkasein nur unvollständig zum Gerinnen gebracht; mit Säuren oder Salzen wird es nur schwer ausgefällt; in überschüssiger Säure ist der Kaseinniederschlag leichter löslich. Das Gerinnsel des Frauenkaseins ist feinflockig, das Kuhkasein fällt grobflockig und derb aus, infolgedessen auch die Verdaulichkeit des Frauenkaseins eine bessere ist als wie die des Kuhkaseins.

Nach A. Dogiel[1] wird das Kasein der Frauenmilch ebenso grobflockig ausgefällt wie das der Kuhmilch, wenn man die erstere auf den Salzgehalt der Kuhmilch gebracht hat.

Es ist indes wohl noch nicht sicher festgestellt, ob wirklich zwei verschiedene Kaseine vorliegen oder ob die Unterschiede durch die verschiedenen Salzgehalte und die verschiedene Konzentration der beiden Milchsorten bedingt ist.

Das durch Labfällung gewonnene Gerinnsel ist um so grobflockiger, je konzentrierter die Kaseinlösung, je höher der Gehalt der Milch an löslichen Kalksalzen und je größer die Acidität der Milch ist. Die Kuhmilch enthält aber doppelt so viel Kasein, sechsmal so viel Kalk und etwa dreimal so viel sauer reagierende Phosphate als die Frauenmilch.[2]

Nach von Szontagh[3] und A. Wroblewski[4] liefert das Frauenkasein bei der Pepsinverdauung kein Pseudonuklein, ist demnach kein Nukleoalbumin; nach Wroblewski ist aber die chemische Zusammensetzung der beiden Kaseine nicht die gleiche; er findet auch neben dem Kasein und Laktalbumin in der Frauenmilch noch eine schwefelreiche, kohlenstoffarme Proteinsubstanz, die er Opalisin nennt und vielleicht nichts anderes ist, als ein der Säurefällung entgangener Kaseinrest. Erw. Kobrack[5] hat durch wiederholte Lösung und Fällung des Frauenkaseins ein Präparat erhalten, das dem Kuhkasein in seinen Eigenschaften völlig gleich ist; er glaubt, daß der bislang als Frauenkasein bezeichnete Körper eine Verbindung ist von einem dem Kuhkasein ähnlichen Nukleoalbumin mit einem basischen Eiweißkörper, vielleicht einem Histon oder Protamin.

Die Behauptung von P. Radenhausen[6], daß die Frauenmilch überhaupt kein Kasein, sondern nur Albumin und geringe Mengen von Protoalbuminstoffen und Pepton enthalte, ist vielfach widerlegt worden. (E. Pfeiffer[7], J. Schmidt[8], A. Dogiel[9], H. Struve[10].)

Die Frauenmilch enthält mehr Milchzucker, aber weniger Mineralbestandteile als die Kuhmilch; sie ist reich an Nukleon.

Die **quantitative chemische Zusammensetzung** der Frauenmilch gibt J. König[11] wie folgt an (200 Analysen):

---

[1] Ztschr. f. phys. Chem. 1885. **9**, 591. — [2] Vergl. R. Neumeister, Lehrb. d. physiol. Chem. 1897, 627. — [3] Jahresber. f. Tierchem. 1892. **22**, 168. — [4] Beiträge z. Kenntnis des Frauenkaseins. Inaug.-Diss. Bern 1894; Milchztg. 1899. **28**, 249. — [5] Arch. f. Physiol. 1900. **80**, 69. — [6] Ztschr. f. physiol. Chem. 1881. **5**, 13. — [7] Berl. klin. Wochenschr. 1882, Nr. 44. — [8] Materialien zur Erklärung der Eigenschaften der Frauen- und Kuhmilch. Dissert. Moskau, 1882. — [9] l. c. — [10] Journ. f. prakt. Chem. 1883. **27**, 249; 1884, **29**, 70 u. 110. — [11] l. c. 222.

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

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

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

Vergl. auch die neueren Analysen von W. Camerer und F. Söldner[1], E. Pfeiffer[2], A. H. Carter und Droop Richmond[3] u. a.

An Gasen fand E. Külz[4] in 100 ccm Frauenmilch 1.07—1.44 cm Sauerstoff, 2.35—2.87 ccm Kohlensäure und 3.37—3.81 ccm Stickstoff.

Von **Einfluß auf die Zusammensetzung der Frauenmilch** sind:

1) Die Laktationsperiode. Die Kolostralmilch ist wesentlich . E. Pfeiffer[5]

. Monat
.52 %.
an Milchzucker
zur 28. Woche,

Milch von drei
fand im Mittel:

	tt	Zucker	Salze
	39	6.07	0.24
	46	6.71	0.39

er Gesamtgehalt
er. Das gleiche
256.
tserregungen
ig der Milch.

Frauenmilch
[A. F. Gesch., C. 1928. I. 1884]
529 Proben, im Mittel

Fett	3.27 %
Fettfrei N. Rückstand	8.80 %
Mittel v. 85 Proben (N·6.38)	1.81 % Eiweiß
" " 117 "	0.29 % Asche

mit Säure d. Laktation einmal Eiweiß 3
Asche ab. — Fett aus d. reifen Laktationsmilch
Jodzahl 35.9; R.M.-Wollny-Zahl 3.4; P.Z. 1.9;
Kirchner-Zahl 2.5

3. Die Ziegenmilch.

Die Ziegenmilch besitzt eine etwas gelbliche Farbe und ein eigentümliches Aroma. In ihrem chemischen Verhalten steht sie der Kuhmilch sehr nahe, sie enthält jedoch meistens mehr Fett und Albumin als die

[1] Ztschr. f. Biologie 1896. N. F. **15**, 4. 535. — [2] Ztschr. analyt. Chem. 1883. **22**, 14. — [3] Hyg. Rundsch. 1898. **8**, 648. — [4] Ztschr. f. Biol. 1896. N. F. **14**, 180. — [5] Jahrb. f. Kinderheilk. **20**, Heft 4. — [6] Compt. rend. **73**, 119.

Frauenleich

[J. B. Elsdon, C. 1928. I. 1884]

529 Proben, im Mittel

Fett	3.27 %
Gesamt N. Fettfrei	8.80 %
Mittel von 85 Proben (N. 6.38)	1.81 % Eiweiß
" " 117 "	0.29 % Asche

Mit Ausn. der Extraktion einmal Eiweiß 3 Asche 16. — Fett aus der ersten Extraktionsflüssigkeit Hoppe-Seyler 35.9; R. M.-Wolleny-Zahl 3.4; P. Z. 1.9; Kirschner-Zahl 2.0

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

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

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

Vergl. auch die neueren Analysen von W. Camerer und F. Söldner[1], E. Pfeiffer[2], A. H. Carter und Droop Richmond[3] u. a.

An Gasen fand E. Külz[4] in 100 ccm Frauenmilch 1.07—1.44 cm Sauerstoff, 2.35—2.87 ccm Kohlensäure und 3.37—3.81 ccm Stickstoff.

Von **Einfluß auf die Zusammensetzung der Frauenmilch** sind:

1) Die Laktationsperiode. Die Kolostralmilch ist wesentlich anders zusammengesetzt als die Milch in der späteren Zeit. E. Pfeiffer[5] fand für den Eiweißgehalt folgende Zahlen:

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

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

2) Der Ernährungszustand. Decaisne[6] hat Milch von drei schlecht und drei gut genährten Frauen untersucht und fand im Mittel:

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

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

3) Auch übermäßige Anstrengungen, Gemütserregungen der Stillenden sind von Einfluß auf die Zusammensetzung der Milch.

3. Die Ziegenmilch.

Die Ziegenmilch besitzt eine etwas gelbliche Farbe und ein eigentümliches Aroma. In ihrem chemischen Verhalten steht sie der Kuhmilch sehr nahe, sie enthält jedoch meistens mehr Fett und Albumin als die

[1] Ztschr. f. Biologie 1896. N. F. **15**, 4. 535. — [2] Ztschr. analyt. Chem. 1883. **22**, 14. — [3] Hyg. Rundsch. 1898. **8**, 648. — [4] Ztschr. f. Biol. 1896. N. F. **14**, 180. — [5] Jahrb. f. Kinderheilk. **20**, Heft 4. — [6] Compt. rend. **73**, 119.

Kuhmilch. Auf die Zusammensetzung und Menge wirken wie bei der Kuhmilch auch hier vor allem die Rasse und Individualität, sodann die Laktation, Fütterung u. s. w.

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

Die Annahme, daß die Ziegen weniger mit Tuberkulose behaftet seien, als das Rindvieh, Ziegenmilch daher zur Ernährung von Säuglingen besser geeignet sei, als Kuhmilch, erklärt F. Stohmann[1] für irrig.

Die Zusammensetzung der Ziegenmilch ist nach ca. 100 Analysen[2]:

	Spez. Gew.	Wasser %	Kasein %	Albumin %	Fett %	Milchz. %	Salze %
Minimum	1.0280	82.02	2.44	0.78	3.10	3.26	0.39
Maximum	1.0360	90.16	3.94	2.01	7.55	5.77	1.06
Mittel	1.0305	85.71	3.20	1.09	4.78	4.46	0.76

4. Die Schafmilch.

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

Vergl. Hucho, Milchztg. 1896. **25**, 360.

Die Zusammensetzung der Schafmilch ist nach 32 Analysen[3]:

	Spez. Gew.	Wasser %	Kasein %	Albumin %	Fett %	Milchz. %	Salze %
Minimum	1.0298	74.47	3.59	0.83	2.81	2.76	0.13
Maximum	1.0385	87.02	5.69	1.77	9.80	7.95	1.72
Mittel	1.0341	80.82	4.97	1.55	6.86	4.91	0.89

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

Siehe noch: C. Besana, Chem. Ztg. 1892. **16**, 1519.

Verdaulichkeit der Milch.

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

J. Forster gab einem 4 Monate alten Kinde täglich 1217 ccm Milch mit 136,8 g Trockensubstanz; im Kot befanden sich 6.35 % der

[1] Die Milch u. Molkereiprodukte, S. 129. — [2] J. König, l. c. **2**, 250. — [3] J. König, l. c. **2**, 252. — [3] Mittlgn. d. morph.-physiol. Ges. zu München 1878, 6. März, Nr. 3.

Trockensubstanz und 36.5 % der Asche mit 75 % des in der Milch enthaltenen Kalkes.

Bei Versuchen Cammerers[1] mit 10—12jährigen Kindern war die Ausnutzung eine bessere: Eiweiß bis auf 4 %, Fett bis auf 2.8 %, Gesamttrockensubstanz bis auf 5.5 %.

Nach M. Rubners Versuchen[2] ist die Ausnutzung der Kuhmilch bei Erwachsenen eine geringere als bei Kindern; am schlechtesten wird bei Erwachsenen die Asche resorbiert. Mit der größeren Menge der zugeführten Milch nimmt auch die absolute Kotmenge zu, wobei sich jedoch die prozentige Ausnutzung der Trockensubstanz wenig ändert. Auch die absolute Menge von N, Fett und Asche im Kote wird bei Steigerung der Milchgabe erhöht; die prozentige Ausnutzung des N wird aber schlechter, die des Fettes und der Asche etwas günstiger.

Auch W. Praußnitz[3] konstatiert, daß die Milch im Darme des Erwachsenen von allen animalischen und den meisten vegetabilischen Nahrungsmitteln am schlechtesten ausgenutzt wird. Die im Kote wieder ausgeschiedenen Bestandteile sind nach seinen Untersuchungen: Trockensubstanz 9.0 %; organische Substanzen 6.9 %; Stickstoff 11.2 %; Asche 37.1 %.

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

Untersuchung der Milch; Nachweis von Verfälschungen.

Soll eine wirksame Kontrolle des Verkehrs mit Milch durchgeführt werden, so ist es in erster Linie notwendig, recht oft und recht viel Proben zu untersuchen. Da die chemische Analyse hiefür aber zu weitläufig und kostspielig ist, so ist eine häufige Vorprüfung einer großen Anzahl von Marktproben durch geeignete Polizeiorgane unbedingt erforderlich. Aufgabe dieser Organe ist es, Milch, welche in Geruch, Geschmack, Aussehen und sonstiger Beschaffenheit ein abnormales Verhalten zeigt, ferner Milch, deren spezifisches Gewicht, mit hinreichend feinen Laktodensimetern ermittelt[4], abnorm erscheint, d. h. in Vollmilch bei 15° C. weniger als 29 und mehr als 33 Grade, in abgerahmter Milch weniger als 33 Grade zeigt, anzuhalten und von derselben möglichst schnell eine Probe zur näheren Untersuchung an die amtliche Untersuchungsstelle einzusenden.

Probeentnahme. Da die Milch sich nach einigem Stehen in eine fettreichere und fettärmere Schicht trennt, so ist ein gründlichen

[1] Ztschr. f. Biologie 1882. **18**, 493. — [2] Ztschr. f. Biologie 1879. **15**, 130. — [3] Chem. Ctrlbl. 1889. **60**, 602; Hilgers Vierteljahrsschr. 1889. **4**, 141. — [4] Die nach den Angaben Soxhlets hergestellten Laktodensimeter sind von dem Mechaniker Joh. Greiner in München, Neuhauserstr. 49 zu beziehen.

Durchmischen erstes Erfordernis für ein richtiges Untersuchungsergebnis.

Auch beim Verkaufe sollte die Milch in den Transportkannen vor der Entnahme stets gehörig durchgeschüttelt oder durch wiederholtes Umgießen in ein anderes Gefäß gemischt werden.

Von der verdächtigen Probe soll $^1/_2$ Liter in eine bereitgehaltene, leere und reine Flasche von farblosem Glase eingefüllt, mit unbenutztem, reinem Korke verschlossen und versiegelt werden. Dem Händler ist auf Verlangen eine ebenso behandelte Probe zurückzulassen.

Mit der Probe ist der amtlichen Untersuchungsstelle gleichzeitig ein Begleitschreiben einzusenden, welches möglichst genaue Angaben enthält über Tag und Stunde der Entnahme, die äußere Bezeichnung des Gefäßes (ganze — abgerahmte Milch), die Menge der im Gefäße enthaltenen Milch, die gefundenen Laktodensimetergrade, Namen und Wohnort des Milchhändlers sowie des Viehbesitzers, im betreffenden Stalle übliche Melkzeiten, endlich etwaige vom Händler angegebene Gründe für die abnorme Beschaffenheit der Probe. Dies Schreiben ist von dem untersuchenden Polizeibeamten zu unterzeichnen.

Sofern nun nach dem Ergebnis der chemischen Analyse — um für die Beurteilung der Frage, ob und in welchem Grade eine Fälschung vorliegt, die erforderliche Grundlage zu gewinnen — die Vornahme einer Stallprobe veranlaßt erscheint, ist diese durch den Sachverständigen bei der Polizeibehörde in Anregung zu bringen.

Die **Stallprobe** besteht darin, daß in der Stallung, aus der die beanstandete Milch stammt, die Kühe, von denen die verdächtige Milch gewonnen sein soll, unter polizeilicher Aufsicht gemolken und aus der hiebei gewonnenen Milch dem Sachverständigen Proben zur Untersuchung und Vergleichung mit der beanstandeten Milch übergeben werden.

Für die Entnahme der Stallprobe gelten folgende Regeln:

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

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

3. Die Stallprobe wird durch folgende Erhebungen eingeleitet:

a) Anzahl der im Stalle vorhandenen milchenden Kühe;

b) Anzahl der Kühe, welche die beanstandete Milch geliefert haben;

c) Im Stalle übliche Melkzeiten.

d) Art der Fütterung mit besonderer Berücksichtigung eines etwa stattgehabten Futterwechsels.

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

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

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

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

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

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

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

8. Die abgekühlten Proben werden in reine trockene $^1/_2$ Literflaschen gefüllt, mit reinen Korken verschlossen, sorgfältig verpackt und möglichst schnell dem Sachverständigen übermittelt.

Stammt die Milch von einer einzigen Kuh, so kann es (infolge der täglichen Schwankungen in der Zusammensetzung) unter Umständen nötig sein, mehrere fortlaufende Stallproben zu entnehmen.

Gegen die Zuverlässigkeit der Stallprobe gemachte Einwände wurden von Mader als auf unrichtigen analytischen Befunden beruhend zurückgewiesen. (Milchztg. 1894. **23**, 11. Vergl. auch F. J. Herz, Mittlgn. d. milchw. Vereins im Allgäu 1894. **5**, 37; P. Vieth, Die neueren Massenfettbestimmungsverfahren f. Milch. S. 3).

Chemische Untersuchung der Milch.

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

Der Entnahme der einzelnen Portionen für die Analyse hat

Diese wird durch
che Wage (Fig. 4)
eführt.
bei 15° C., der
r Milch in sog.
ern (1.0) angibt;
ermittelt, so kann
. II am Schlusse
. 26° am Lakto-
die Zahl 26, in
von letzterer ver-
beider Kolumnen;

Klassierung der Milch bezüglich Dichte
Dichtigkeit-Feuchtigkeit, die mindestens
0.515°, im Mittel 0.543-0.548° betragen
soll.
J. Krauss: Z. Ang. 42. 202 (1929)

Messung der Ablenkung des Lichtstrahles durch Schwerpunktsverschiebung, die mindestens 0.515°, im Mittel 0.543-0.548° betragen soll.

J. Krenn: Z. Ang. 42. 202 (1929)

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

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

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

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

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

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

8. Die abgekühlten Proben werden in reine trockene $^1/_2$ Literflaschen gefüllt, mit reinen Korken verschlossen, sorgfältig verpackt und möglichst schnell dem Sachverständigen übermittelt.

Stammt die Milch von einer einzigen Kuh, so kann es (infolge der täglichen Schwankungen in der Zusammensetzung) unter Umständen nötig sein, mehrere fortlaufende Stallproben zu entnehmen.

Gegen die Zuverlässigkeit der Stallprobe gemachte Einwände wurden von Mader als auf unrichtigen analytischen Befunden beruhend zurückgewiesen. (Milchztg. 1894. **23**, 11. Vergl. auch F. J. Herz, Mittlgn. d. milchw. Vereins im Allgäu 1894. **5**, 37; P. Vieth, Die neueren Massenfettbestimmungsverfahren f. Milch. S. 3).

Chemische Untersuchung der Milch.

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

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

1. **Bestimmung des spezifischen Gewichtes.** Diese wird durch amtlich geprüfte Laktodensimeter, durch die Westphalsche Wage (Fig. 4) oder mittels des Pyknometers (Fig. 5) bei 15° C. ausgeführt.

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

die hier stehende Zahl ist das gesuchte wirkliche spezifische Gewicht (25.8 bezw. 1.0258).

Das früher allgemein gebräuchliche Quevennesche Laktodensimeter gestattete wegen des geringen Abstandes der einzelnen Grade (2—3 mm) nur eine Ablesung von höchstens halben Graden; neuere Instrumente, wie solche von Soxhlet und im Kaiserl. Reichsgesundheitsamte eingeführt sind, haben einen Gradabstand von 8—10 mm, und jeder Grad ist nochmals geteilt, sodaß eine Ablesung von $^1/_{10}$ Graden leicht möglich ist. Nur diese letzteren Instrumente sind für die genaue Festsetzung des spezifischen Gewichtes zu verwenden.

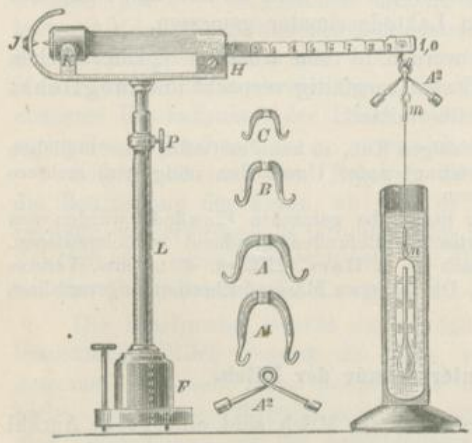

Fig. 4.

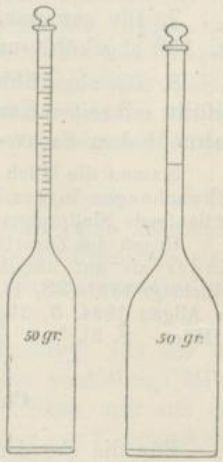

Fig. 5.

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

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

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes allein gibt keinen hinreichenden Beweis für die Reinheit bezw. Verfäl-

[1] Bouchardat, du Lait 1857, 7. — [2] Fleischmann, Molkereiwesen 1875, 177. — [3] Milchztg. 1883. **12**, 419. — [4] Pharm. Ctrlbl. 1884, 316. — [5] Wider die Nahrungsmittelfälscher 1881. **12**, 179.

schung einer Milch; stets muß noch eine Fett- und Trockensubstanzbestimmung ausgeführt werden.

2. **Bestimmung der Trockensubstanz.**[1] Etwa 10 g Milch werden in einer Platin- oder Porzellanschale, oder praktischer in einem sog. Vogelschen Blechschiffchen[2] (Fig. 6), das nachher zum Zwecke der Fettbestimmung in einen Extraktionsapparat geschoben werden kann, mit ca. 15 g gewaschenem, ausgeglühtem, trockenem Quarzsande im Wassertrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Um das Trocknen zu befördern, wird der Inhalt mit einem mitgewogenen leichten Glasstäbchen umgerührt und gelockert. Nach den deutschen Vereinbarungen wird bei ca. 105° im Lufttrockenschrank oder im Vakuumapparat bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Auch kann man sich des Soxhletschen Trockenapparates mit Glyzerinfüllung bedienen. — Die Bestimmung der Trockensubstanz wird stets doppelt ausgeführt.

Fig. 6.

3. **Fettbestimmung.**

a) Extraktion des im Vogelschen Schiffchen enthaltenen Trockenrückstandes mit wasserfreiem[3] Äther im Soxhletschen Extraktionsapparate. Das nach Verdunsten des Äthers zurückbleibende Fett wird noch 1 Stunde im Wassertrockenschrank getrocknet und dann gewogen. (Auch aus der Gewichtsabnahme des wieder bei 100° getrockneten Schiffchens kann man das Fett berechnen).

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

Nach Adams Methode werden 6—7 g Milch aus einer kleinen gewogenen und später zurückzuwägenden Spritzflasche auf einen horizontal ausgespannten, 50—60 cm langen und ca. 6 cm breiten,[4] vorher mit Äther anhaltend extrahierten und getrockneten, fettfreien Filtrierpapierstreifen aufgespritzt. Nachdem der Streifen lufttrocken geworden, rollt man ihn leicht zusammen, umwickelt ihn mit einem feinen Platindraht, trocknet vorsichtig bei 100° und extrahiert ihn mit Äther.

b) **Soxhlets** aräometrische Methode.[5]

Prinzip: Schüttelt man eine genau bestimmte Menge Milch mit bestimmten Mengen Kalilauge und Äther, so löst letzterer alles in der Milch vorhandene Fett und nach kurzer Zeit sammelt sich die klare Ätherfettlösung an der Oberfläche. Ein kleiner Teil des Äthers bleibt

[1] D. i. die Summe aller Milchbestandteile nach Abzug des Wassergehaltes. — [2] Dingl. Journ. 1880. **237**, 59. — [3] Vergl. üb. d. Bestim. des Fettes in Fleischwaren S. 87. — [4] Unter Berücksichtigung der Größe des zur Verfügung stehenden Extraktionsapparates. — [5] Ztschr. d. landw. Vereins in Bayern 1880, 659 und 1882, 18.

zwar in der untenstehenden Flüssigkeit gelöst, dieser enthält aber kein Fett, da mit Äther gesättigtes Wasser keine Spur Fett löst. Das spezifische Gewicht der abgeschiedenen Ätherfettlösung steht aber im Verhältnis zu der aufgenommenen Fettmenge, sodaß man durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes der Ätherfettlösung den Fettgehalt derselben bezw. den der Milch genau bestimmen kann. Vergl. H. Timpe, Chem. Ztg. 1894. **18**, 392.

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

4. Berechnung des Fett- bezw. Trockensubstanzgehaltes.

W. Fleischmann[1] hat zwei Formeln angegeben, nach welchen man imstande ist, aus spezifischem Gewicht und Fett die Trockensubstanz, anderseits aus spezifischem Gewicht und Trockensubstanz das Fett zu berechnen. Ist t = Trockensubstanz, f = Fett und s = spezifisches Gewicht, so ist:

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

$$2.\quad f = \left(0.833 \times t\right) - \left(2.22\,\frac{100\,s - 100}{s}\right)$$

$$3.\quad s = \frac{1000}{1000 - 3.75\,(t - 1.2\,f)}\,.$$

Eine einfache, nicht weniger brauchbare Formel zur Berechnung des Fettgehaltes aus der Trockensubstanz und dem spezifischem Gewichte ist die von A. Halenke und W. Möslinger[2] veröffentlichte:

$$F = 0.8 \times t - \frac{s}{5}\,,$$

in welcher s = Laktodensimetergrade bedeutet.

5. Berechnung des spezifischen Gewichtes der Trockensubstanz und des Gehaltes an fettfreier Trockensubstanz.

Das spezifische Gewicht der Milchtrockensubstanz = m berechnet man nach der Formel

$$m = \frac{t.s}{t.s - (100.s - 100)}\,.$$

Der Gehalt der Milch an fettfreier Trockensubstanz = r ergibt sich nach der Formel

$$r = t - f.$$

6. Mineralbestandteile (Asche).

Veraschung von 10—20 g zur Trockne eingedampfter Milch unter Anwendung kleiner Flamme.

Die Reaktion der Asche reiner Milch ist schwach alkalisch.

Es ist zweckmäßig, die Milch zunächst mit etwas Essigsäure zu koagulieren, dann einzutrocknen und zu veraschen.

Einzelne Bestandteile der Asche (P_2O_5, CaO, Cl etc.) werden nach bekannten Methoden bestimmt.

---

[1] Journ. f. Landw. 1885, 251. — [2] Ber. üb. d. 4. Vers. bayr. Chem. 1886, 110.

7. Spezifisches Gewicht des Serums.

In ein Becherglas mit Glasstab bringt man 200—250 g Milch, stellt das Gesamtgewicht fest, gibt 2 ccm 20 proz. Essigsäure hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade ohne Umrühren auf 55—60° C. Dann

zur Klärung der Milch zur Best. der Trockensubst.

	Kuhmilch	Ziegenmilch
Milch ccm	5	10
Wasser ungefähr ccm	150	150
Fehling I ccm	2	4
n-NaOH	1	2
NaF	0.2 g in 4 ccm H_2O	0.4 g in 10 ccm H_2O
H_2O ad	200	200

aufzukochen: 25 ccm Fehling I + 25 ccm Fehling II, zum Sieden erhitzen, + 100 ccm Filtrat, zu Beginn des Siedens ab 6' kochen lassen.

— — —

Die Klärung kann auch mit ca 10% Na_2WO_4 + 2/3 n H_2PO_4 erfolgen, doch wird Filtrat nicht so schnell klar wie oben.

Vergl. noch J. König, Chem. d. Nahrungsm. 3. Aufl., 2. Bd., S. 274. — A. Schloßmann, Ztschr. f. physiol. Chem. 1896. **22**, 197.

9. Milchzucker.

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

---

[1] Ztschr. f. analyt. Chem. 1878. **17**, 241. — [2] Ein Überschuß am Alkali ist durch HCl auszugleichen. Eine kleine Probe des Filtrates darf auf Zusatz von NaOH keine Blaufärbung (Cu) und keine Trübung (Eiweiß) zeigen; die Probe wird dem Filtrat wieder zugefügt. — [3] Ztschr. f. physiol. Chem. 1889. **13**, 135. Hier findet sich eine Kritik anderer Methoden.

Die Frauenmilch wird dann auf 40 fach verdünnt; dann 100 ccm

zum Klären des Milch zur Luft- der Zuckerbest.

	Kaninmilch	Kühmilch
Milch ccm	5	10
Wasser etwa ccm	150	150
Fehling I ccm	2	4
n-NaOH	1	2
NaF	0.2g in 4ccm H_2O	0.4g in 10 ccm H_2O
H_2O ad	200	200

aufkochen: 25 ccm Fehling I + 25 ccm Fehling II, zum Kochen erhitzen, + 100 ccm Filtrat, zum Beginn des Kochens ab 6' kochen lassen.

— — —

Die Klärung kann auch mit 10% Na_2WO_4 + 2/3 n H_2SO_4 erfolgen, doch wird Filtrat nicht so schnell klar wie oben.

7. **Spezifisches Gewicht des Serums.**

In ein Becherglas mit Glasstab bringt man 200—250 g Milch, stellt das Gesamtgewicht fest, gibt 2 ccm 20 proz. Essigsäure hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade ohne Umrühren auf 55—60° C. Dann läßt man erkalten, füllt mit destilliertem Wasser auf das ursprüngliche Gewicht auf, mischt gut und filtriert durch ein Faltenfilter. Das anfangs trübe ablaufende Filtrat wird nochmals auf das Filter zurückgegeben. — Im klaren Filtrate bestimmt man das spezifische Gewicht bei 15° mittels des Pyknometers. Oder man läßt die Milch, welche mit Milchsäurereinkultur oder einer Spur saurer Milch geimpft ist, an einem warmen Orte (Thermostat mit 26° C.) in geschlossener Flasche gerinnen, filtriert nach etwa 24 Stunden den Quarg ab und bestimmt im Serum das spezifische Gewicht.

8. **Gesamteiweißstoffe.**

a) In 10—20 g Milch wird der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt. Zum Auffangen des Ammoniaks werden 25 ccm $^1/_2$ N-H_2SO_4 vorgelegt. Vgl. S. 88. Durch Multiplikation des gefundenen N mit 6.37 erhält man die Menge der Gesamtstickstoffsubstanz bezw. Gesamteiweißstoffe.

b) Nach H. Ritthausen[1] werden 25 g Milch mit 400 ccm Wasser verdünnt, mit 10 ccm Kupfersulfatlösung (34.63 g $CuSO_4$ in 1 Liter) und mit 6.5—7.5 ccm einer Kali- oder Natronlauge versetzt, welche 14.2 g KOH oder 10.2 g NaOH im Liter enthält. Die Flüssigkeit darf nach dem Absetzen schwach sauer oder neutral, aber nicht alkalisch reagieren.[2] Die klar gewordene Flüssigkeit wird durch ein Filter von bekanntem Stickstoffgehalt filtriert, der Niederschlag einige Male mit Wasser dekantiert, dann aufs Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und samt dem Filter nach Kjeldahl verbrannt. Von dem gefundenen Stickstoff wird der des Filters abgezogen; die Stickstoffsubstanz wird wie oben durch Multiplikation des gefundenen Stickstoffs mit 6.37 berechnet.

Zur getrennten Bestimmung des Kaseins und Albumins verdünnt man nach J. Sebelien[3] 10—20 g Milch mit einigen Volumen gesättigter Magnesiasulfatlösung, sättigt dann mit dem Salze in Substanz, filtriert und wäscht den Niederschlag mit gesättigter Magnesiasulfatlösung aus. In dem Niederschlag bestimmt man nach Kjeldahl den N, und erfährt durch Multiplikation mit 6.37 die Menge Kasein (+ Globulin). Die Menge des Laktalbumins berechnet sich aus der Differenz zwischen Kasein und Gesamteiweiß.

Vergl. noch J. König, Chem. d. Nahrungsm. 3. Aufl., 2. Bd., S. 274. — A. Schloßmann, Ztschr. f. physiol. Chem. 1896. **22**, 197.

9. **Milchzucker.**

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

---

[1] Ztschr. f. analyt. Chem. 1878. **17**, 241. — [2] Ein Überschuß am Alkali ist durch HCl auszugleichen. Eine kleine Probe des Filtrates darf auf Zusatz von NaOH keine Blaufärbung (Cu) und keine Trübung (Eiweiß) zeigen; die Probe wird dem Filtrat wieder zugefügt. — [3] Ztschr. f. physiol. Chem. 1889. **13**, 135. Hier findet sich eine Kritik anderer Methoden.

1 mg Kupfer ist annähernd 0.73 mg Milchzucker. Hilfstabelle V am Schlusse des Buches.

Vergl. A. Scheibe, Die Bestimmung des Milchzuckers in der Milch durch Polarisation und Reduktion. Ztschr. analyt. Chem. 1901. **40**, 1. — Nach Sch. wird die Zuckerbestimmung in der Milch durch Kalksalze beeinflußt; er beseitigt diese durch Fluornatrium. — 25 ccm Milch mit 400 ccm Wasser verdünnt, werden mit 10 ccm Kupfersulfatlösung (69.28 g im Liter; Bestandteil d. Fehlingschen Lösung), dann mit 3.5—4 ccm Normalnatronlauge, und nun mit 20 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Fluornatrium versetzt, nach halbstündigem Stehen zu 500 ccm aufgefüllt. 100 ccm Filtrat werden mit 50 ccm Fehlingscher Lösung gemischt und 6 Minuten im Sieden erhalten u. s. w.

Über die polarimetrische Bestimmung des Milchzuckers siehe am gleichen Orte.

10. **Säuregehalt der Milch.** Nach F. Soxhlet und Th. Henkel werden 50 ccm Milch mit 2 ccm einer 2 proz. Lösung von Phenolphtalein in Alkohol versetzt und mit $^1/_4$ Norm.-Natronlauge titriert, bis schwache Rotfärbung eingetreten ist.

Die Milch darf nicht mit Wasser weiter verdünnt werden. Für 100 ccm frischer Milch werden meist 7—9 ccm $^1/_4$ Norm.-Natronlauge verbraucht.

Unter einem Säuregrade versteht man bei der Milch die Anzahl Kubikcentimeter $^1/_4$ N-Lauge, welche zur Neutralisation von 100 ccm Milch erforderlich sind.

Nach E. Pfeiffer werden 10 ccm Milch mit 40 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von Phenolphtalein mit $^1/_{10}$ Norm.-NaOH titriert bis zur blassen Rosafärbung. Verbrauch ca. 2 ccm $^1/_{10}$ Norm.-NaOH.

1 ccm $^1/_{10}$ Norm.-NaOH = 0.009 Milchsäure.

H. C. Plaut[1] titriert 50 ccm Milch mit $^1/_4$ Norm.-Barytlösung.

11. **Nachweis von Salpetersäure.**

Natürliche Milch enthält keine Salpetersäure; es kann daher unter Umständen (bei Verwendung unreinen Wassers) der Nachweis von Salpetersäure einen Anhaltspunkt für stattgehabte Wässerung geben. Es müssen aber stets noch andere Beweisgründe vorliegen, um eine Wässerung der Milch mit Sicherheit behaupten zu können.

Der Nachweis der Salpetersäure geschieht nach Möslinger[2] in folgender Weise:

a) 100 ccm Milch werden unter Zusatz von 1.5 ccm 20 proz. Chlorcalciumlösung aufgekocht und filtriert.

b) 20 g Diphenylamin werden in 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 + 3) gelöst und diese Lösung zu 100 ccm mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure aufgefüllt.

c) 2 ccm der Diphenylaminlösung (b) werden in ein kleines, weißes Porzellanschälchen gebracht. Dann läßt man von Filtrat (a) einen halben Kubikcentimeter tropfenweis in die Mitte der Lösung fallen und das Ganze, ohne zu mischen, 2—3 Min. ruhig stehen. Erst dann führe man anfangs ganz gelinde Schwenkungen der Schale aus, überlasse wieder einige Zeit sich selbst u. s. w., bis die bei Vorhandensein von Salpetersäure zunächst auftretenden, mehr oder weniger intensiv blauen Streifen sich verbreitert haben und schließlich die ganze Flüssigkeit gleichmäßig mehr oder weniger intensiv blau gefärbt erscheinen lassen.

[1] Arch. f. Hyg. 1891. **13**, 133. — [2] Ber. üb. d. 7. Vers. bayr. Chem. in Speier 1889, 82.

12. Schmutzgehalt der Milch.

Der durchschnittliche Gehalt der Milch an Schmutz beträgt etwa 10 mg im Liter. Zur quantitativen Bestimmung desselben schüttelt man die Milch nach Renk[1] tüchtig durch und gießt 1 Liter davon in einen hohen Zylinder. Wenn sich der Schmutz (nach etwa 2 Stunden) gesetzt hat, hebert man die über demselben stehende Milch bis auf etwa 30—40 ccm ab, füllt sodann mit reinem Wasser auf 1 Liter auf, läßt wieder absetzen und wiederholt das Absetzenlassen und Abhebern, bis das Wasser hell und klar bleibt. Dann filtriert man durch ein getrocknetes, gewogenes Filter, wäscht oder extrahiert den Rückstand mit Alkohol und dann mit Äther, trocknet und wiegt denselben.

Siehe ferner: R. Eichloff, Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. 1898. **1**, 678. — P. Bohrisch und Ad. Beythien, das. 1900. **3**, 319. — Alb. Schlicht, Volumetr. Best. d. Milchschmutzes. Das. 1900. **3**, 343. — In jüngster Zeit ist von N. Gerber ein Apparat zur schnellen Bestimmung des Milchschmutzes konstruiert worden.

13. Nachweis gekochter Milch.[2]

Man läßt die Milch freiwillig gerinnen und erhitzt das klar filtrierte Serum zum Kochen. Gekochte oder bei hohen Temperaturen sterilisierte Milch bleibt hierbei klar, ungekochte Milch gibt eine starke, ein Gemisch von gekochter und ungekochter Milch eine weniger starke Ausscheidung von Albumin. M. Rubner[3] trägt unter Schütteln so lange Kochsalz in die Milch ein, bis sich dasselbe ungelöst auf dem Boden des Gefäßes ansammelt, erwärmt auf 30—40° C. und prüft das Filtrat in obiger Weise.

Ungekochte Milch gibt mit frisch bereiteter Guajaktintinktur und etwas Wasserstoffsuperoxyd Blaufärbung. (H. Schacht[4], C. Arnold[5], M. Dupony[6].)

Fügt man zu roher Milch eine frisch bereitete Lösung von Diamidobenzol und einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd, so nimmt die Milch eine tiefblaue Färbung an. (H. Leffmann[7].) —

Setzt man zu 10 ccm ungekochter Milch 1 Tropfen 0,2 proz. Wasserstoffsuperoxydlösung und 2 Tropfen 2 proz. p-Phenylendiaminlösung und schüttelt stark um, so färbt sich die Milch tiefblau. (V. Storch[8].)

14. Nachweis von Konservierungsmitteln.

a) Soda und doppeltkohlensaures Natron. Nach A. Lazarus[9] färbt sich eine Milch mit alkalischen Zusätzen (Soda, doppeltkohlensaures Natron, Borax, Ätzkalk) bei 1—2stündigem Erhitzen im weiten Reagensrohr im strömenden Wasserdampf braun bis braunrot.

E. Schmidt[10] versetzt 10 ccm der fraglichen Milch mit 10 ccm Alkohol und einigen Tropfen Rosolsäurelösung (1 : 100). Reine Milch nimmt nur eine braungelbe Farbe an, mit Soda versetzte wird rosarot. (Kontrolversuch mit reiner Milch!)

Die quantitative Bestimmung erfolgt nach Soxhlet-Scheibe[11] durch

---

[1] Münchener med. Wochenschr. 1891, Nr. 6 u. 7. — [2] Wenn Viehseuchen herrschen, ist der Verkauf ungekochter Milch gesetzlich verboten. — [3] Hyg. Rundschau 1895, 1021. — [4] Arch. Pharm. 1842, 3. — [5] Das. 1881. **219**, 41. — [6] Rép. de Pharm. 1897, 206; Pharm. Ctrlh. 1897. **38**, 392. — [7] Analyst 1898. **23**, 85; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 650. — [8] Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 239. — [9] Ztschr. f. Hyg. 1890. **8**, 229. — [10] Hilger, Vereinb. S. 56. — [11] Hilger, Vereinb. S. 55.

Ermittlung des Kohlensäuregehaltes der Milchasche; die Asche natürlicher Milch enthält nicht mehr als 2 % CO_2, wasserfreie Soda enthält 41.2 %.

b) Salizylsäure. Für den Nachweis von Salizylsäure kann das unter 7 gewonnene Serum oder ein Teil desselben verwendet werden, nachdem das spezifische Gewicht desselben bestimmt ist. Man schüttelt etwa 100 ccm mit Äther oder Äther-Petroläther (1 : 1) aus, verdunstet das Lösungsmittel, nimmt mit wenigen Kubikzentimetern Wasser auf und prüft mit verdünntem Eisenchlorid. — Auf diese Weise läßt sich 1 mg Salizylsäure in 100 ccm Milch noch völlig sicher nachweisen.

Nach Ch. Girard[1] werden 100 ccm Milch und 100 ccm Wasser von 60° C. mit 8 Tropfen Essigsäure und 8 Tropfen salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt, geschüttelt und filtriert. Das Filtrat wird mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt, der Äther verdunstet und der Rückstand wie oben mit Eisenchlorid geprüft.

c) Borsäure. 100 ccm mit Kalkmilch alkalisch gemachte Milch werden eingedampft und verascht. Die Asche wird in Salzsäure gelöst und (wie bei Fleisch S. 94) auf Borsäure geprüft.

d) Benzoesäure. Nach E. Meißl[2] werden 250—500 ccm Milch mit etwas Kalk- oder Barytwasser alkalisch gemacht, auf etwa ein Viertel eingedunstet und unter Zusatz von Gipspulver zur Trockne verdampft; die trockne, gepulverte Masse wird mit etwas verdünnter Schwefelsäure befeuchtet und 3—4 mal mit kaltem, 50 proz. Alkohol ausgeschüttelt. Die sauren alkoholischen Auszüge werden mit Barytwasser neutralisiert und auf ein kleines Volumen eingeengt. Dieser Rückstand wird wieder mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nun mit Äther ausgeschüttelt. Nach freiwilligem Verdunsten des Äthers bleibt fast reine Benzoesäure zurück, welche in Wasser gelöst, mit einem Tropfen Natriumacetat und neutraler Eisenchloridlösung versetzt einen rötlichen Niederschlag von benzoesaurem Eisen gibt.

Siehe noch: G. Breustedt, Arch. Pharm. 1899. **237**, 170.

e) Formaldehyd. Nach B. F. Thomson[3] destilliert man von 100 ccm Milch 20 ccm ab und prüft das Destillat nach den bei „Fleisch" S. 95 angeführten Methoden.

Vergl. K. Farnsteiner, Forschungsb. 1896. **3**, 363. 369. Al. Leys, Journ. Pharm. Chim. 1899. [6.] **10**, 108; Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. 1899. **2**, 867. — L. Grünhut, Ztschr. anal. Ch. 1900. **39**, 329.

15. Nachweis von Mehl.

Da die Milch die Eigentümlichkeit hat, eine gewisse Menge freies Jod, das ihr in Lösung zugesetzt wird, zu binden und zu entfärben, so muß dieselbe erst mit Jod gesättigt sein, ehe die bekannte Blaufärbung eintreten kann. Zu 10 ccm Milch sollen 12—13 ccm $^1/_{100}$ Normaljodlösung zugesetzt werden.

16. Nachweis von Rohrzucker.

Molybdänsäure wird durch Rohrzucker, nicht durch Milchzucker reduziert.

[1] Ztschr. f. analyt. Chem. 1883. **22**, 277. — [2] Das. 1882. **21**, 531. — [3] Chem. News. 1895. **71**, 247; Hilgers Vierteljahrsschr. 1895. **10**, 282.

10 ccm Milch werden mit 2 ccm gesättigter Ammonmolybdatlösung und 8 ccm Salzsäure (1 : 8) 5 Min. lang auf 80° C. erhitzt. Noch bei Anwesenheit von 0,4% Rohrzucker tritt Blaufärbung ein. (L. de Koningh.[1])

17. Untersuchung geronnener Milch.

Man schüttelt die Milch gut durcheinander und teilt dieselbe in 2 Portionen; die eine Portion filtriert man und bestimmt das spezifische Gewicht des Serums bei 15° C. Zu der anderen Partion gibt man $^1/_2$ ccm 25 proz. Ammoniak, schüttelt gut, wartet, bis die Milch dünnflüssig geworden ist und wiegt dann von derselben für die Bestimmung der Trockensubstanz und des Fettes ab, wie bei frischer Milch. Eine Milch, welche schon länger als 24 Stdn. geronnen war, soll nicht mehr untersucht werden.

Siehe auch: M. Weibull, Chem. Ztg. 1893. **17**, 91; 1894. **18**, 49. — R. Eichloff, Milchztg. 1895. **24**, 48. — L. de Koningh, Analyst 1899. **24**, 142; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 862.

18. Mikroskopische Untersuchung.

Dieselbe erstreckt sich auf den Nachweis von Eiter- oder Blutkörperchen, Kolostrum, sowie fremdartiger suspendierter Verunreinigungen.

Die Untersuchung auf pathogene Bakterien ist Sache des Bakteriologen.

19. Die Gärprobe.

Dieselbe bezweckt, auf rein praktischem Wege, ohne langwierige bakteriologische Prüfung kranke, meist durch Gärungserreger veränderte Milch in kurzer Zeit zu erkennen, um größere Schäden, besonders in Käsereien, rechtzeitig verhüten zu können.

In einem von J. Schaffer angegebenen Apparate wird die in sterile Gläser gebrachte Milch während 12—24 Stdn. auf 35—38° C. erwärmt und auf Gasentwicklung, Gerinnungsfähigkeit etc. beobachtet.

Näheres siehe: N. Gerber, Die praktische Milchprüfung.

20. Über den **Nachweis von Alkohol in Milch** vergl. Pharm. Centralh. 1902. **43**, 125.

Polizeiliche Milchkontrolle. Schnellmethoden.

Die polizeiliche Milchkontrolle erstreckt sich auf die Bestimmung des spezifischen Gewichtes mittels amtlich geprüfter Laktodensimeter und eine annähernde Fettbestimmung.[2] Weil nun die gewichtsanalytische Methode verhältnismäßig lange Zeit in Anspruch nimmt und den Besitz einer analytischen Wage voraussetzt, zudem vom Laien nicht wohl ausgeführt werden kann, hat man eine Reihe von optischen Methoden in Vorschlag gebracht, welche eine Bestimmung des Fettes in kürzester Zeit und ohne jegliche Wägung ermöglichen sollen. Unter all den vorgeschlagenen Methoden existiert nur eine, welche — in Ermangelung einer besseren — Verwendung finden kann, die Prüfung mit dem **Feserschen Laktoskop**. Dasselbe besteht aus einem Glaszylinder, in dessen unterem Teile ein kleiner Milchglaszylinder eingesetzt ist, auf dem sich einzelne schwarze Linien befinden. Man gibt 4 ccm Milch in den Apparat und setzt unter Umschütteln so viel Wasser zu, bis die schwarzen Linien bei auffallendem Lichte eben sichtbar sind. An der auf dem äußeren Zylinder befindlichen Skala liest man am Niveau der Flüssigkeit den nötig gewesenen Wasserzusatz und den annähernden Fettgehalt der Milch ab. Dietsch versieht den äußeren Zylinder mit nur einer Marke und zwar an der Stelle, an welcher eine Milch mit

[1] Analyst. 1899. **24**, 142; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 862. — [2] Die marktpolizeiliche Milchkotrolle ist ohne eine Fettbestimmung vielerorts geradezu unmöglich geworden, da die Milchhändler längst gelernt haben, wie eine abgerahmte Milch durch Wasserzusatz wieder herzurichten ist, damit die Fälschung mit der Milchwage allein nicht entdeckt wird.

ca. 2.8% Fett die schwarzen Striche erkennen läßt. Wird dann bis zu dieser Marke Wasser zugegeben und sind die Striche zählbar, so ist die Milch verdächtig und dem Chemiker zur Prüfung zu übergeben.

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

Die Angaben des Feserschen Laktoskopes sind wie die aller optischen Fettbestimmungsmethoden nicht immer verläßlich, daher vor Gericht niemals als Beweismittel anzuerkennen. Der Grund der Unsicherheit liegt einmal in der Subjektivität des Beobachters (verschiedene Empfindlichkeit des Auges für Lichteindrücke), ferner an der größeren oder geringeren Helligkeit des Ortes, wo die Probe ausgeführt wird, weiter in dem wechselnden gegenseitigen Verhältnis zwischen der Anzahl der Fettkügelchen verschiedener Größe (die Vereinigung kleiner Kügelchen zu größeren während längeren Transportes bedingt eine zu niedrige Angabe des Fettgehaltes durch das Laktoskop; bei Magermilch, welche vorzugsweise kleine Kügelchen enthält, wird der Fettgehalt stets zu hoch gefunden); endlich aber ist die größere oder geringere Undurchsichtigkeit der Milch nicht allein von dem Fettgehalt derselben abhängig, sondern auch von dem Milchserum (Quellungszustand des Kaseins) beeinflußt. Vergl. P. Vieth, Die Milchprüfungsmethoden 46; H. Vogel, Rep. anal. Chem. 1883. **3**, 49.

Die übrigen optischen Milchprüfer (von Donné, Vogel, Seidlitz, Reischauer, Mittelstrass etc.[1]) sind sämtlich mehr oder weniger unbrauchbar; bei den meisten ist es nicht möglich, den Fettgehalt der Milch auch nur annähernd genau zu bestimmen.

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

Der **Chevalliersche Rahmmesser** (das Kremometer) ist absolut unzuverlässig. Vergl. Gerber, Chem. Ztg. 1885. **9**, 67; Hilger, Vereinbarungen 51; Vieth, l. c. 24.

Das **Laktobutyrometer** von Marchand, verbessert von Salleron, später von Tollens und Schmitt[2] beruht auf der Tatsache, daß Milchfett, mit Äther geschüttelt, aufgelöst wird, auf Zusatz von Alkohol aber bis auf einen geringen Bruchteil sich wieder ausscheidet. In eine ca. 40 ccm fassende, oben kalibrierte, einseitig geschlossene Glasröhre von 10—12 mm Durchmesser werden mittels Pipette 10 ccm Milch, 1 Tropfen Natronlauge von 36° Bé (oder 3 Tropfen Essigsäure von 30%) und 10 ccm Äther von 62° Tr. gegeben und kräftig geschüttelt, bis Milch und Äther eine gleichmäßige Masse bilden. Dann gibt man 10 ccm Alkohol von 92° Tr. zu, schüttelt bis keine Klümpchen von gefälltem Kasein mehr zu sehen sind und setzt nun die Röhre 5—10 Minuten in ca. 40° warmes Wasser. Hierauf bringt man sie in Wasser von 20° und liest nach $^1/_2$ Stunde die Zehntel Kubikcentimeter ab, welche die Fettschicht erfüllt. Die entsprechenden Fettprozente (Volumprozent) sind in nebenstehender Tabelle (siehe S. 157 oben) enthalten.

Diese Methode gibt für die Praxis ganz brauchbare Resultate, für die Marktkontrolle wäre sie schon zu umständlich.

W. Schmid[3] gibt in ein in $^1/_{10}$ ccm geteiltes, etwa 50 ccm haltendes Reagensrohr 10 ccm Milch oder 5 ccm Rahm, setzt 10 ccm konz. Salzsäure zu und kocht unter Umschwenken 1—2 Min., bis die Eiweißstoffe sich wieder gelöst haben und die Flüssigkeit braun gefärbt ist, kühlt sodann rasch in kaltem Wasser ab, gibt 30 ccm Äther zu, schüttelt kräftig, läßt 20 Min. bei Zimmertemperatur stehen, mißt das Volum der Ätherfettlösung, pipettiert davon 10 ccm ab, gibt diese in

---

[1] Siehe: Abschnitt „Milch" in Hilgers Vereinbarungen bayr. Chemiker, ferner Vieth, Die Milchprüfungsmethoden; von der Becke, Die Milchprüfungsmethoden. — [2] Journ. f. Landw. 1878, 361. — [3] Ztschr. f. analyt. Chem. 1888. **27**, 464.

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

ein gewogenes Schälchen, läßt den Äther verdunsten, trocknet bei 100° C. und wägt. — St. Bondzynski[1] benutzt statt des Reagensglases ein kalibriertes, mit zwei kugeligen Erweiterungen versehenes Röhrchen. — Das Verfahren soll sehr befriedigende Resultate geben. (R. Hefelmann, Pharm. Ctrlh. 1894. **35**, 251.) — Vergl. noch: A. Longi. Gazz. chim. ital. 1895, 441; Pharm. Ctrlb. 1896. **37**, 127. — A. W. Stokes, Milchztg. 1897. **26**, 41. — E. M. Arndt, Forschungsber. 1897. **4**, 231. — M. A. Démichel, Rev. de Chim. anal. appl. 1896, Nr. 2; Milchztg. 1897. **26**, 200.

Der **Laktokrit** von C. G. Patrik de Laval. 10 ccm Milch werden mit 10 ccm eines Säuregemisches (das früher aus 95% konz. Essigsäure und 5% konz. Schwefelsäure bestand, später aber durch mit Salzsäure versetzte Äthylidenmilchsäure ersetzt wurde, weil die erstere Mischung das Fett nicht unangegriffen ließ) in ca. 30 ccm fassende Reagensröhrchen 7—8 Min. in kochendes Wasser gestellt. Die Eiweißstoffe werden gelöst und die Mischung nimmt eine violette Färbung an. Nach nun folgendem gründlichen Umschütteln wird die Lösung möglichst schnell in ein mit einem graduierten engen Glasrohr versehenes Probegefäß gegeben und dies in die auf 50° erwärmte sog. Laktokritscheibe der de Lavalschen Milchschleuder (Separator) geschoben. Nach 3—5 Min. langem Schleudern (bei 6—7000 Umdrehungen in der Minute) ist das Butterfett ausgeschieden; die Menge desselben kann an der Skala des graduierten Rohres direkt abgelesen werden. Jeder Teilstrich bedeutet 0.1 g Fett in 100 ccm. Dividiert man durch das spezifische Gewicht, so erhält man die Gewichtsprozente.

Der Laktokrit gibt ebenso genaue Resultate wie die gewichtsanalytische oder die aräometrische Methode. Vergl. L. F. Nilson, Chem. Ztg. 1891. **15**, 649.

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

Den N. Gerberschen Apparaten für die Milchanalyse sind stets illustrierte Gebrauchsanweisungen beigegeben. Eine Zusammenstellung findet sich in N. Gerber: Die praktische Milchprüfung. Zürich.

Siehe auch: P. Vieth, Die neueren Massenfettbestimmungsverfahren für Milch. Bremen 1895. (Beschreibung, Kritik etc. d. Apparate von S. M. Babcock, N. Gerber, Lindström u. W. Thörner).

[1] Landw. Jahrb. d. Schweiz 1889; Ztschr. f. analyt. Chem. 1891. **30**, 728.

Die Zentrifugalmethoden mittels des Laktokrits, ferner nach N. Gerber, W. Thörner, Babcock sollen in gerichtlichen Fällen oder bei Beanstandungen im allgemeinen nicht angewendet, oder doch durch eine der sub 3 angeführten Methoden ergänzt werden (Vereinb. f. d. Deutsche Reich).

Verfälschung und Beurteilung der Milch.

Unter Milch als Marktware verstehen wir hier Kuhmilch mit unverändertem Gehalt, wie solche von gesunden, gut gefütterten Kühen durch regelmäßiges, ununterbrochenes und vollständiges Ausmelken gewonnen wird.

Verfälscht wird dieselbe, wenn ihre Zusammensetzung in betrügerischer Absicht durch äußere Eingriffe verändert wird.

Solche Veränderungen sind:

1. Zusatz von Wasser;
2. Abrahmung bezw. Mischen von Vollmilch mit abgerahmter Milch (Morgenmilch mit abgerahmter Abendmilch);
3. Abrahmung und Wässerung nebeneinander;
4. Zusatz von Konservierungsmitteln, Mehl, Zucker u. s. w.

Für die Feststellung der drei ersten Fälschungsarten sind auszuführen die Bestimmungen (bezw. Berechnungen)

des spezifischen Gewichtes der Milch bei 15° C. (s),
der Trockensubstanz (t),
des Fettgehaltes (f),
des spezifischen Gewichtes der Trockensubstanz (m),
bezw. des Fettgehaltes der Trockensubstanz (p),
der fettfreien Trockensubstanz (r).

Eine wertvolle Ergänzung bildet die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Serums (se), unter Umständen die Bestimmung der Mineralbestandteile, des Milchzuckers und der qualitative Nachweis von Salpetersäure.[1]

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

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

Fehlen auch diese, so muß man sich mit den allgemeinen Grenzwerten (spezifisches Gewicht = 1.0280—1.0330, Fett mindestens 2.5 %; Trockenrückstand mindestens 10.5 %; fettfreie Trockensubstanz mindestens 8 %; Gehalt der Trockensubstanz an Fett nicht unter 20 %; spezifisches Gewicht des Serums nicht unter 1.026 %, spezifisches Gewicht

[1] Abwesenheit von Salpetersäure beweist nicht die Reinheit der Milch.

der Trockensubstanz nicht über 1.4 %) behelfen. In letzterem Falle wird man sich zumeist mit der Bemerkung „minderwertig" begnügen müssen.

Über die sog. „Grenzzahlen" siehe A. Hilger, Vereinbarungen, S. 100.

Als Anhaltspunkte für die Erkennung der oben angeführten Fälschungen dienen:

Durch Wässerung der Milch werden die Werte für s, t, f, r, se erniedrigt, die Werte für p und m bleiben unverändert.

Durch Entrahmen der Milch oder Vermischen von Vollmilch mit abgerahmter Milch steigen die Werte für s und m; die Werte für p, t und besonders f fallen, diejenigen für r und se bleiben unverändert.

Durch Entrahmen und Wässern nebeneinander werden die Werte für f, t, r, p und se erniedrigt; der Wert für m steigt; der Wert für s kann normal bleiben.

Der Grad der Fälschung, die Menge des zugesetzten Wassers oder des entzogenen Fettes, läßt sich bei vorliegender Stallprobe nach folgenden von Fr. J. Herz[1] aufgestellten Formeln annähernd berechnen:

a) bei gewässerter Milch

$$1.\quad w = \frac{100\,(r_1 - r_2)}{r_1},$$

$$2.\quad W = \frac{100\,(r_1 - r_2)}{r_2},$$

b) bei stattgefundener Entrahmung

$$\varphi = F_1 - F_2 + \frac{F_2\,(F_1 - F_2)}{100},$$

c) bei gleichzeitiger Wässerung und Entrahmung

$$\varphi = F_1 - \frac{\left[100 - \left(\frac{MF_1 - 100\,F_2}{M}\right)\right] \cdot \left[F_1 - \left(\frac{MF_1 - 100\,F_2}{M}\right)\right]}{100}.$$

In diesen Formeln bedeutet:

w = das in 100 T. gewässerter Milch enthaltene zugesetzte Wasser,
W = das zu 100 T. reiner Milch zugesetzte Wasser,
φ = das von 100 T. reiner Milch durch Entrahmen hinweggenommene Fett,
r_1 = fettfreie Trockensubstanz der Stallprobe,
r_2 = fettfreie Trockensubstanz der beanstandeten Probe,
F_1 = Fett der Stall-, F_2 = Fett der beanstandeten Probe,
$M = 100 - w$ = die in 100 T. gewässerter Milch enthaltene Menge ursprünglich ungewässerter Milch.

Für die Berechnung des Wasserzusatzes und des Entrahmungsgrades dienen auch folgende Formeln:

[1] Chem. Ztg. 1893. **17**, 836.

Bedeuten:
W = Wasserzusatz,
F_1 = Fettgehalt der Stallprobe (bezw. mittlerer Fettgehalt = 3.5 %),
F_2 = Fettgehalt der beanstandeten Probe,
s_1 bezw. q_1 = Laktodensimetergrade der Stallprobe, bezw. mittleren Milch = 31.5,
s_2 bezw. q_2 = Laktodensimetergrade der beanstandeten Milch,
so berechnet sich die Menge des zugesetzten Wassers nach H. Vogel[1] aus:

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

nach G. Ambühl aus:

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

Einfacher Wasserzusatz erniedrigt das spezifische Gewicht der Milch.

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

Die Größe einer kombinierten Fälschung (Wasserzusatz und Fettentzug) erfährt man nach folgenden, von G. Recknagel[2] aufgestellten Formeln:

1. w = Wasserzusatz in 100 T. gefälschter Milch $= 2.8\ (q_1 - q_2) + 3(F_1 - F_2)$.
2. W = Wasserzusatz auf 100 Teile reiner Milch $= \frac{100 + w}{100} \cdot w$
3. φ (Fettentzug) $= \frac{100\,(F_1 - F_2) - F_1\,w}{100 - w - F_2}$.

Andere Formeln siehe: Hilger, Vereinbarungen S. 87; Herzl. c.; Günther, Molk.-Ztg. 1891, 29.

In Berücksichtigung der verschiedenen natürlichen Einflüsse, welche auf die Zusammensetzung der Milch einwirken können, soll eine Milch erst dann als gewässert beanstandet werden, wenn der berechnete Wasserzusatz mindestens 10 % beträgt; ferner darf eine Milch erst dann als abgerahmt bezeichnet werden, wenn der Fettgehalt der Trockensubstanz in der Marktprobe um wenigstens 5 % geringer ist als in der Stallprobe.

Gefälschte (gewässerte, abgerahmte, aber als Vollmilch bezeichnete, u. s. w.) Milch ist zu beanstanden.

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

Milch von anderen Säugetieren als von Kühen darf nicht ohne Deklaration und nicht mit Kuhmilch gemischt in den Handel gebracht werden.

Als frische Milch angebotene Handelsmilch darf noch nicht so sauer sein, daß sie beim Aufkochen gerinnt.

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

Unappetitlich aussehende, ekelerregende Milch (Kot; Sand; fehlerhafte, blaue, rote, fadenziehende etc. Milch); Milch mit abnormem

[1] Hilger, Vereinbarungen, S. 88. — [2] Ber. üb. d. 6. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Ch. in München 1887, S. 86.

Geschmack und Geruch etc. ist auch, ohne daß der Nachweis der Gesundheitsschädlichkeit erbracht wird, vom Verkauf auszuschließen.

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

Normale Milch soll bei der Gärprobe innerhalb 12 Stunden nicht gerinnen; bei der Kaseinprobe dagegen soll sie in weniger als 20 Minuten normal gerinnen.

Zur **Konservierung aufzubewahrender Milchproben** wird ein Zusatz von $1\,^0/_{00}$ Kaliumbichromat oder $0.5\,^0/_{00}$ Formalin (= 40 proz. wäßrige Lösung von Formaldehyd) empfohlen. Vgl. J. Klein, Milchztg. 1896, **25**, 745.

5. Molkereiprodukte.

Rahm.

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

Das alte Aufrahmungsverfahren durch Stehenlassen der Milch bei niederer Temperatur in flachen Gefäßen ist in neuerer Zeit durch die Entrahmung mittels Zentrifugen großenteils verdrängt. (Schleudermilch).

Der Zentrifugenrahm ist süß, während der durch längeres Stehenlassen der Milch bei 12—15 ° C. abgesonderte Rahm durch eingetretene Milchsäuregärung entweder nur angesäuert oder bis zur völligen Gerinnung sauer geworden ist.

Je nach der Arbeit der Zentrifuge oder je nachdem der Rahm mehr oder weniger sorgfältig von der Magermilch abgehoben wird, wechselt der Fettgehalt des Rahms in weiten Grenzen.

P. Vieth[1] fand in 716 Proben „einfachen Rahms" des Londoner Marktes 43.5—48.0 % Fett; „doppelter Rahm" ergab im Mittel von 46 Proben 53.6 % Fett. Dietsch[2] fand in gewöhnlichem Rahm 30—40 % Fett; Sendtner[3] untersuchte den sog. Kaffeerahm in München und fand folgendes, wenig günstige Resultat:

1.	Kaffeerahm,	40	Pfg.	pro	Lit.:	4.85—11.49 %	Fett.	(17 Proben)
2.	„	50	„	„	„	11.49—12.2 „	„	(4 „)
3.	„	60	„	„	„	4.88—16.6 „	„	(13 „)
4.	„	80	„	„	„	8.51—16.48 „	„	(2 „)
5.	Schlagrahm,	100	„	„	„	8.77—10.48 „	„	(2 „)
6.	„	200	„	„	„	15.00—52.42 „	„	(3 „)

[1] Milchztg. 1889. **18**, 142. — [2] Die Kuhmilch, S. 65. — [3] Ber. üb. d. 7. Vers. bayr. Chem. 119.

Rahm mit 10—15 % Fett bezeichnet man gewöhnlich als Kaffeerahm, der dickflüssigere Rahm mit 30, 40 und mehr Prozent Fett gibt das Material zum Schlagrahm (geschlagenem Rahm).

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

Die Untersuchung des Rahms erfolgt wie diejenige der „ganzen Milch".

Zur Beurteilung von Rahm genügt es, dessen Fettgehalt zu bestimmen.

Bezeichnet man mit a den ortsüblichen Marktpreis für einen Liter Milch in Pfennigen und mit F den prozentischen Fettgehalt des Rahms, so erhält man den Wert eines Liters Rahm (x) annähernd aus der Gleichung

$$x = \frac{a \cdot F}{3.4} \text{ Pfennige.}$$

Ein Fettgehalt von 10 % ist als Minimum für Rahm anzusehen.

Süßer Rahm darf beim Aufkochen nicht gerinnen. Zusätze von Konservierungsmitteln sind auch bei Rahm zu beanstanden.

Magermilch.

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

Ihre Zusammensetzung ist sehr verschieden; der Trockensubstanzgehalt schwankt zwischen 8,50 und 10.50 %; der Fettgehalt von Satten-Magermilch schwankt von 0.2—2.5 %, derjenige von Zentrifugen-Magermilch meist nur von 0.1 bis 0.5 Prozent. Das spezifische Gewicht der Magermilch beträgt 1.032—1.0365.

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

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

Ein Wasserzusatz wird meist durch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes schon erkannt. Auch die Magermilch des Handels darf nicht soweit gesäuert sein, daß sie das Aufkochen nicht mehr verträgt, ohne zu gerinnen.

Buttermilch.

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

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

Das spezifische Gewicht der ungewässerten[1] Buttermilch schwankt zwischen 1.032 und 1.035. Die mittlere Zusammensetzung unverdünnter Buttermilch ist nach W. Kirchner[2]:

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

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

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

Die Untersuchung der Buttermilch erfolgt wie bei Vollmilch; eventuell vorhandene Fettklümpchen können durch Schütteln mit etwas Ammoniak wieder gleichmäßig verteilt werden.

Käsemilch. Molken.

Unter Käsemilch versteht man die Flüssigkeit, welche bei der Bereitung von Labkäse, also nach Abscheidung des Labgerinnsels (Parakaseins) zurückbleibt und aus welcher, wenn ganze Milch verkäst wurde, noch Butter, (Vorbruchbutter), in jedem Falle aber noch eiweißartige Stoffe, Ziger, Zigerkäse (durch Ansäuern und Erhitzen bis zum Kochen) gewonnen werden kann. Die Flüssigkeit, welche nach Abscheidung von Vorbruchbutter und Ziger zurückbleibt, nennt man Molken. Die Rückstände der Sauermilchkäserei nennt man Quarkmolken.

W. Fleischmann[3] gibt uns folgende mittlere Zusammensetzung vorstehender Produkte bekannt.

	Käsemilch.	Molken.	Quarkmolken.
Wasser	93.15 %	93.31 %	93.13 %
Fett	0 35 „	0.10 „	0.12 „
Eiweißartige Stoffe . . .	1.00 „	0.27 „	1.06 „
Milchzucker u. Milchsäure	4.90 „	5.85 „	4.87 „
Mineralbestandteile . . .	0.60 „	0.47 „	0.82 „

Das spezifische Gewicht von Käsemilch oder Quarkmolken liegt zwischen 1.025 u. 1.028, das der Molken zwischen 1.027 u. 1.029.

[1] Beim Buttern wird zuweilen zur Regelung der Temperatur kaltes oder warmes Wasser zugesetzt. — [2] Handb. d. Milchwirtschaft, S. 364. — [3] Lehrb. d. Milchwirtsch. 1893, 246.

Käsemilch oder Quarkmolken werden in Bädern zu Kurzwecken benutzt. Eine Verarbeitung derselben zu Alkohol, Essig, Molkenchampagner hat sich nicht als lohnend erwiesen.

Milchkonserven, Milchpräparate.

1. Pasteurisierte, sterilisierte Milch.

Über die Herstellung dieser Konserven siehe S. 140.

Die Untersuchung derselben ist die gleiche, wie die der frischen Milch. Durch bakteriologische und mikroskopische Prüfung ist festzustellen, inwieweit dieselbe keimfrei ist; außerdem ist auf fremdartige Beimengungen, insbesondere Konservierungsmittel und metallische Verunreinigungen zu prüfen.

Beurteilung. Pasteurisierte und sterilisierte Milch darf nicht braungelb gefärbt sein und an der Oberfläche nicht Butterklumpen oder Fettaugen in größerer Menge zeigen. Die Flaschen müssen die sog. Knackprobe geben, ein knackendes Geräusch, das durch einen leichten Schlag mit der flachen Hand auf den Boden der umgestürzten Flasche (infolge des luftverdünnten Raumes) verursacht wird; andernfalls war die Flasche geöffnet, der Verschluß undicht oder gasbildende Organismen in dem Präparat. Fremdartige Beimengungen (Konservierungsmittel, Metalle etc.) dürfen sich nicht in den Präparaten vorfinden. Präparate aus Magermilch oder teilweise abgerahmter Milch müssen als solche deutlich bezeichnet sein.

2. Kondensierte Milch.

Kondensierte Milch nennt man auf $^1/_4$—$^1/_5$ ihres Volumens eingeengte, gewöhnlich zur Erhöhung der Haltbarkeit noch mit Rohrzucker versetzte Milch, welche in kleine Blechbüchsen gefüllt wird, die sodann luftdicht zugelötet werden.

Möglichst frische und säurefreie, eventuell durch Zusatz von Alkalien von Milchsäurespuren (nach L. v. Lesser[1]) befreite Milch wird in großen Behältern im Wasserbade auf 80° angewärmt und mit dieser Temperatur in Vakuumapparate von ca. 5000 Litern Rauminhalt eingezogen, in denen die Temperatur infolge der Luftverdünnung und der Kondensation des Wasserdampfes auf 50° C. sinkt. Zugleich läßt man Rohrzuckerlösung (10—12 T. Zucker auf 100 T. Milch, Rübenzucker ist nicht brauchbar) zufließen. Die nun bei 45—55° C. auf $^1/_4$—$^1/_5$ ihres Volumens eingedampfte, dickflüssige, gelblich-weiße Masse wird abgekühlt, zunächst in größere Weißblechgefäße und von diesen mittels Hähnen in etwa 0,5 kg haltende Blechbüchsen gefüllt. Die Büchsen haben kleine mit einem feinen Loch versehene Deckel. Beim Auflöten dieser Deckel dehnt sich die im Innern befindliche Masse unter der Einwirkung der Hitze aus und verdrängt die über derselben befindliche Luft zum größten Teile, worauf dann schnell auch die feine Öffnung verlötet wird.

[1] Milchztg. 1892. **21**, 495.

Zur Herstellung sterilisierter, kondensierter Milch ohne Zucker wird frische, geseihte Milch mittels der Zentrifuge von nicht abseihbarem Schmutz gereinigt, in Vakuumapparaten bis auf einen Trockensubstanzgehalt von ca. 50 % eingedickt, die eingedickte Milch in Blechbüchsen gefüllt, welche verlötet und im Sterilisator unter Dampfdruck erhitzt (sterilisiert) werden.

Vergl. Hittcher, Die Fabrikation kondensierter Milch. — Milchztg. 1900. **29**, 131.

Die Zusammensetzung der kondensierten Milch ist je nach dem Grade der Eindunstung und der Größe des Zuckerzusatzes sehr verschieden. Vergl. W. Fleischmann, Lehrb. d. Milchw. 1893, 259.

Bei der Untersuchung kondensierter Milch ist vor allem auf eine gleichmäßige Durchmischung der Probe zu achten; für die einzelnen Bestimmungen sind natürlich kleinere Substanzmengen zu verwenden; man kann aber auch die kondensierte Milch in der für den Gebrauch vorgeschriebenen Menge destillierten Wassers lösen und nach den bei „Milch“ angegebenen Verfahren untersuchen.

Die Untersuchung erstreckt sich auf die Bestimmung des Wassergehaltes, des Fettes, der Eiweißstoffe des Milchzuckers, Rohrzuckers und der Asche, insbesondere aber noch auf Unverdorbensein; auch auf Metalle (von den Fabrikations- und Aufbewahrungsgefäßen) und Konservierungsmittel ist Rücksicht zu nehmen.

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

Den Gesamtzuckergehalt der kondensierten Milch (wie der Milchpulver) erhält man, wenn man sich durch die mikroskopische Untersuchung von der Reinheit der Proben überzeugt hat, durch Abzug von Fett + Eiweiß + Salzen von der Trockensubstanz.

Den Rohrzuckergehalt der kondensierten Milch kann man annähernd berechnen, wenn man annimmt, daß der ursprüngliche Gehalt der Milch an Milchzucker 60 % des Gehaltes derselben an Fett + Eiweiß + Salzen) betrug.

Zur Bestimmung von Rohrzucker neben Milchzucker in der kondensierten Milch verfährt man nach den Vorschriften der Anlage zur Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 8. November 1897 wie folgt: Es werden 100 g der kondensierten Milch abgewogen, mit Wasser zu einer leicht flüssigen Masse verrührt und in einen Maßkolben von 500 ccm Inhalt gespült. Die Flüssigkeit wird darauf mit etwa 20 ccm Bleiessig versetzt, zu 500 ccm aufgefüllt, durchgeschüttelt und filtriert.

Vom Filtrate werden 75 ccm in einen Kolben von 100 ccm Inhalt gebracht, mit etwas Tonerdebrei versetzt, zur Marke aufgefüllt, filtriert und die direkte Polarisation (P) ermittelt.

Ferner werden 75 ccm des obigen selben Filtrates mit 5 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.19 versetzt, nach Vorschrift der An-

lage B der Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz invertiert[1], zu 100 ccm aufgefüllt, filtriert[2] und, wie in Anlage B vorgeschrieben, die Inversionspolarisation (J) für 20° C. bestimmt.

Die vom Rohrzucker stammende direkte Polarisation x berechnet sich nach der Gleichung

$$x = \frac{1.016 \times P - J}{1.3426},$$

worin P die beobachtete direkte, J die gefundene Inversionspolarisation bei 20° C. bedeutet.

Aus der Polarisation der verdünnten Lösung findet man durch Multiplikation mit 0.26048 den Prozentgehalt der verdünnten Lösung an Rohrzucker. Da die verdünnte Lösung 15 g der kondensierten Milch enthält, so ist der Zuckergehalt der letzteren 6.667 mal größer. Die durch Multiplikation des Prozentgehaltes der verdünnten Lösung mit 6.667 erhaltene Ziffer ist, da die vorgenommenen Untersuchungen dies als wünschenswert erscheinen lassen, mit dem Korrektionsfaktor 0.962 zu multiplizieren und das Resultat als amtlich ermittelter Gehalt der konzentrierten Milch an Zucker anzugeben.

Beispiel: 100 g kondensierte Milch, wie oben gesagt behandelt, gaben P = + 28.10 und J = − 0.3. Setzt man diese Werte in obige Gleichung ein, so erhält man

$$x = \frac{1.016 \times 28.10 + 0.30}{1.3426} = 21.48.$$

21.48 × 0.26048 = 5.59 % Rohrzucker in der verdünnten Lösung.

5.59 × 6.667 = 37.27 % Rohrzucker in der kondensierten Milch, und diese 37.27 % mit dem Korrektionsfaktor 0.962 multipliziert, gibt 35.85 % als amtlich ermittelten Gehalt der kondensierten Milch an Rohrzucker.

Zu dieser Methode bemerken L. Grünhut und Sev. H. R. Riiber[3], daß man

1. die kondensierte Milch (um die Multirotation zu verhindern) mit siedendem Wasser übergießen und die erhaltene Lösung erkalten lassen,
2. die direkte Polarisation wie die Inversionspolarisation bei + 20° C. feststellen,
3. zur Klärung nur Bleiessig verwenden,
4. den Volumfehler mit Hilfe der Methode der doppelten Verdünnung feststellen und
5. zur Berechnung die Herzfeld-Clergetsche Formel benützen solle.

Nach der C. Scheiblerschen Methode der doppelten Verdünnung[4] bringt man die gleiche Substanzmenge einmal auf das Volum V, ein andermal auf das Volum 2 V. Die Polarisationen verhalten sich dann zueinander wie (2 V − x) : (V − x), worin x das Volum des Niederschlages ist, woraus man dann die wirklich angewendete Substanzmenge berechnet. Die Clergetsche Formel x = (P − J) : 1.3266

---

[1] D. h. auf 67—70° C. im Wasserbade erwärmt und 5 Min. unter häufigem Umschütteln auf dieser Temperatur gehalten. — [2] Eventuell mit ½—1 g Knochenkohle entfärbt. — [3] Ztschr. analyt. Chem. 1900. **39**, 19. Siehe auch S. H. R. Riiber u. C. N. Riiber, Ztschr. analyt. Chem. 1901. **40**, 97. — [4] Siehe: C. Scheibler, Ztschr. f. Rübenzuckerind. 1875, 1054; H. W. Wiley u. H. Ewell, Journ. Amer. Chem. Soc. 1896. **18**, 428; Jahrb. üb. Tierchemie 1896, 277. R. Woy, Ztschr. öffentl. Chem. 1898. **4**, 224.

(x = gesuchte direkte Polarisation des Rohrzuckers, P = direkte Polarisation, J = Inversionspolarisation bei 20° C.) gilt für den Fall saccharimetrischer Normal- oder $^1/_2$ Normallösungen; für andere Konzentrationen ist die Herzfeldsche (für 20° C. berechnete) Modifikation $x = (P - J)\,100 : (131.84 - 0.05\,J)$ zu verwenden. Die Bundesratsvorschrift berücksichtigt das Volum des Niederschlages durch Verwendung des Faktors 0.962, die nur für kondensierte Milch bestimmter Konzentration richtige Resultate liefert.

Ob bei der Herstellung der kondensierten Milch statt natürlicher Kuhmilch ganz oder teilweise abgerahmte Milch verwendet wurde, läßt sich aus dem Verhältnis des Gehaltes der Probe an Fett und Eiweiß erkennen, welches bei natürlicher Milch und aus natürlicher Milch hergestellten Konserven 100 (N-Substanz): 100 – 110 (Fett) sein muß. Wird daher weniger Fett als Stickstoffsubstanz (Eiweiß) gefunden, so liegt der Verdacht nahe, daß abgerahmte Milch verwendet sei (J. König[1]).

Beurteilung. Kondensierte Milch darf, außer Rohrzucker, keine der Milch fremden Bestandteile, insbesondere keine Metalle sowie Konservierungsmittel enthalten. Abnormer (fauliger) Geruch und Geschmack ist zu beanstanden. Produkte aus abgerahmter Milch sind als solche zu kennzeichnen.

3. Milchtafeln, Milchpulver.

Die Verwandlung der Milch in ein Trockenpulver mit etwa 5 % Wassergehalt geschieht durch Einkochen derselben in Vakuumapparaten. Milch in Pulverform, technisch ohne Schwierigkeit herzustellen, wäre das Ideal einer Milchkonserve; allein das Pulver hat die Eigenschaft, sich nur unvollkommen wieder zu lösen, da das Kasein sein Quellungsvermögen beim Eintrocknen verloren hat; anderseits fällt das Pulver infolge Zersetzung des Fettes (Oxydation) leicht dem Verderben anheim. Siehe übrigens: M. Ekenberg, Schwed. Tekn. Tidsskrift 1902. **32**, 39; ref. Chem. Ztg. 1902, **26**, Rep. 117.

Bei der Untersuchung der Milchtafeln und Milchpulver verfährt man zur Bestimmung der meisten Bestandteile, wie bei pulverförmigen Substanzen überhaupt; für die Fettbestimmung empfiehlt sich ein Vermischen des Pulvers mit Sand behufs Extraktion des Fettes mit Äther, für die Bestimmung der Eiweißstoffe nach Ritthausen ein Lösen des Pulvers mit Wasser etc. in der bei Milch angegebenen Weise.

Beurteilung: Milchtafeln und Milchpulver müssen frei von ranzigem Geruch sein und dürfen, außer Rohrzucker, keine fremdartigen Stoffe, auch keine Konservierungsmittel enthalten.

4. Kumys, Kefir.

Kumys, Kefir, Milchwein. Milchbranntwein nennt man gärende, nicht vergorene, Getränke aus Stuten- bezw. Kuhmilch, welche durch

[1] Chem. d. Nahr.- u. Genußm. 1893. **2**, 288.

eine eigentümliche, durch das Kumysferment bezw. die Kefirpilze hervorgerufene Gärung gewonnen werden. Die Heimat des Kumys sind die südöstlichen Steppen Russlands, die des Kefir ist der Kaukasus.

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

Das Ferment des Kefir, die sog. Kefirkörner (Hirse des Propheten), stellen in ruhendem Zustande gelblichweiße, regellos geformte Klümpchen dar, welche der Hauptmasse nach aus einem Gemisch zweier symbiotischer Fermentorganismen, dem milchsäurebildenden Bac. Caucasicus (der Dispora Caucasica) (in Zoogloeaform vorhanden) und einem Hefepilz, Sacch. Kefir, bestehen. Die Kefirhefe unterscheidet sich von der Bier- und Weinhefe durch ihre Fähigkeit, Milchzucker in Alkohol und Kohlensäure zu zersetzen (E. Kern[1], W. Beyerinck[2]). Nach Ed. von Freudenreich[3] sind bei der Kefirgärung vier verschiedene Mikroorganismen beteiligt: Hefezellen, Sacch. Kefir, in Kettenform geordnete Kokken, kleinere Kokken und Bazillen (Dispora Caucasica).

Zur Herstellung von Kefir werden die lufttrocknen Körner etwa 5 Stunden in lauwarmes Wasser gelegt, in dem sie aufquellen und an der Oberfläche schwimmen. Man gießt das Wasser ab, wäscht die Körner mit gekochtem oder destilliertem Wasser, übergießt dieselben nun mit dem 10 fachen Gewichte abgekochter und auf 20° C. abgekühlter Milch und schüttelt die Mischung öfter um. Die Milch wird 5—6 Tage lang täglich erneuert, (wobei die Körner stets abgespült werden; die benutzte Milch wird fortgeschüttet) bis der Geruch des Gemisches ein sauermilchartiger geworden ist und die bis dahin am Boden liegenden Körner an die Oberfläche steigen. Die Körner sind nun für die Kefirbereitung reif und werden mit dem 10 fachen Gewicht (der lufttrocknen Körner) an abgekochter und wieder auf 20° abgekühlter Milch übergossen. Man läßt unter öfterem Umschütteln $^1/_2$—1 Tag stehen, koliert dann durch reine Gaze und benutzt das Ferment zu einem neuen Ansatz. Von der Kolatur werden je 75 ccm in saubere Champagnerflaschen gegeben, diese mit gekochter und wieder abgekühlter Milch nahezu gefüllt und gut verschlossen (mit Draht). Unter zeitweiligem Umschütteln werden die Flaschen 2—3 Tage bei höchstens 15° C. stehen gelassen, bis der beim Schütteln entstandene Schaum nicht mehr sofort verschwindet. Der Kefir ist jetzt zum Genuß fertig.

[1] Botan. Ztg. 1882, Nr. 16. — [2] Jahresb. f. Tierchem. 1892. **22**, 181; vergl. H. Struve, Ber. d. deutschen chem. Ges. 1884. **17**, 1364. — [3] Centralbl. f. Bakteriol. II. Abt. 1897. **3**, 47.

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

Unter dem Einflusse der Fermente werden in der Milch Alkohol, Kohlensäure, Milchsäure, Hemialbumose und Pepton gebildet; das Kasein findet sich im Kefir teils in gelöster Form, teils suspendiert vor; die absolute Menge des Kaseins wird während der Gärung vermindert, die Menge des Acidalbumins vergrößert sich nach Maßgabe der vorhandenen Milchsäure; sowohl im Kumys wie im Kefir sind dieselben Eiweißkörper vorhanden, jedoch in ganz verschiedenen Verhältnissen zu einander (J. Biel[1]).

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

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

Kefirkörner werden zuweilen mit Brot, Hefe etc. vermischt. Guter Kefir soll wie Bier schäumen, der Milchsäuregehalt soll 1 % nicht übersteigen.

Vgl. noch: E. Deroide, Herstellung, Zusammensetzung und Eigenschaften des Kefirs. Répert. Pharm. 1900. [3] **12**, 481; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 616. — D. Schipin, Über den Kumysbazillus. Ctrlbl. Bakteriol. II. Abt. 1900. **6**, 775. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 616.

Käse.

Unter Käse versteht man das durch Gerinnung aus ganzer oder mehr oder weniger abgerahmter, süßer oder saurer Milch abgeschiedene, gewöhnlich noch durch besondere Behandlung und unter dem Einflusse von Bakterien und Pilzvegetationen eigenartig veränderte und in eine bestimmte Form gebrachte Kasein (Parakasein oder eigentliches Kasein) oder auch Albumin der Milch, mit oder ohne Zusatz von Salz und Gewürz.

Zur Gewinnung von Käse dient hauptsächlich die Kuhmilch, an manchen Orten auch Schaf- und Ziegenmilch.

[1] Pharm. Ztschr. f. Rußl. 1886. **25**, Nr. 11. 18. Hilgers Vierteljahrsschr. 1886. **1**, 313.

Man unterscheidet die verschiedenen **Käsesorten** im allgemeinen in:

I. Lab- oder Süßmilchkäse; das Kasein wird durch Lab (ein Ferment des Kälbermagens) aus der süßen Milch gefällt.

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

III. Molkenkäse, Zigerkäse; die Masse dieser Käse besteht hauptsächlich aus Albumin, das durch Erhitzen der bei der Labkäserei erhaltenen Molke nach vorherigem Ansäuern (Zusatz von saurer Molke) gewonnen wird.

Das durch Labfällung erhaltene Kasein, das Parakasein, enthält die Gesamtmenge des in der Milch vorhandenen phosphorsauren Kalkes, während das bei der Säuregerinnung gewonnene nur einen Teil des Calciumsalzes enthält, und der größere Teil dieses Salzes durch die vorhandene Milchsäure in Lösung gehalten, nicht abgeschieden wird.

Die **Lab-** oder **Süßmilchkäse** werden eingeteilt in:

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

2. Fettkäse, hergestellt aus ganzer Milch; ihr prozentiger Fettgehalt ist dem des Kaseins ziemlich gleich; der Holländer- oder Edamerkäse, der Schweizer- oder Emmenthaler- und Limburgerkäse, der Gorgonzolakäse (Italien), der Cheddar-, Chester-, Gloucesterkäse (England), der Roquefortkäse (Frankreich) und der Liptauer (Karpathen), letztere beide Sorten aus Schafmilch hergestellt.

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

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

Nach der Herstellungsweise teilt man die Labkäse ein in Hartkäse mit geringerem, und Weichkäse mit größerem Wasser- (oder auch Fett)-Gehalt.

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

Die **Molken-** oder **Zigerkäse** — der Ziger wird in Frankreich

recuit, in Italien ricotta genannt —, sind käseähnliche Erzeugnisse aus den Rückständen der Käserei, welche gewöhnlich frisch verzehrt werden. Ein bekannter schweizer Zigerkäse ist der Hüdeliziger im Kanton Glarus.

Der in Schweden und Norwegen beliebte Myseost, eine braune, süßlich schmeckende, krümelige Masse in der Form von vierseitigen Prismen, wird durch vorsichtiges Eindampfen der bei der Labkäserei zurückbleibenden Molken gewonnen und enthält alle mit dem Bruche oder rohen Käse nicht ausgeschiedenen Bestandteile der Milch.

Der Schottensick (Gesiede aus den Schotten oder Molken) der Gebirgsgegenden Deutschlands und Österreichs ist das gleiche Produkt wie der Myseost.

Die **Bereitung des Käse** zerfällt in 1. die Ausscheidung des Käsestoffs, das „Dicklegen" der Milch durch Labwirkung oder durch Säuerung und Trennung desselben von den Molken;

2. die Vorgänge des „Reifens", die Umwandlung der frischen Käsemasse in fertigen Käse.

Zur Herstellung von Lab- und Süßmilchkäsen wird süße Milch (ganze oder abgerahmte) in kupfernen (nicht verzinnten) Kesseln von 1200 — höchstens 1500 Liter Inhalt unter beständigem Umrühren auf 30—35° C. erwärmt. Die Erwärmung geschieht entweder über freiem Feuer (feste Feuerung mit beweglichem Kessel, bewegliche Feuerung mit festem Kessel) oder mit Dampf, in Amerika in verzinnten, kupfernen oder Weißblechwannen (Oneida-Käsewanne) mit heißem Wasser. Sodann wird die erwärmte Milch, nach etwaigem Zusatz von Farbstoff (käuflicher Käsefarbe), durch Zusatz von Labflüssigkeit in etwa $^1/_2$ Stunde zum Gerinnen gebracht.

Die Labflüssigkeit wird erhalten durch Behandeln zerkleinerter, getrockneter, mindestens 3 Monate alter Kälbermägen mit Wasser, das 3—6 % Kochsalz enthält, oder mit gesäuerten Molken, oder durch Auflösen von käuflichem Labpulver in Wasser.

Wichtig ist, daß von dem sich ausscheidenden Parakasein (nicht Kasein), dem wesentlichsten Bestandteile des Koagulums, des Bruches, auch fast alles Fett, außerdem Kalkphosphate, Milchzucker und ein großer Teil der in der Milch vorhandenen Organismen mitgerissen wird; die Anwesenheit letzterer in dem Bruch ist besonders für die später folgenden Reifungsvorgänge von großer Bedeutung.

Es folgt nun die Bearbeitung des Bruches im Käsekessel, welche bezweckt, den Gehalt des Bruches an Molken zu verringern, und denselben zur Einfüllung in Formen geeignet zu machen. Im nördlichen Europa (Holstein) wird (bei der Herstellung von Hartkäsen) der Bruch im Kessel oberflächlich zerkleinert, sodann der Bruchmühle zur weiteren Verarbeitung übergeben und nun, in Leinwand eingeschlagen, in Formen gepreßt; in der Schweiz wird der Bruch im Kessel möglichst fein zerteilt und gerührt, bis derselbe eine ganz gleichmäßige Beschaffenheit erhalten hat, dann erst aus den Molken gehoben, in Leinentuch eingeschlagen, in Formen gegeben und mittels sog. Käsepressen oder durch Beschweren mit Steinen u. s. w. von dem letzten Reste der Molken befreit.

Durch die gewaltsame Behandlung des Bruches in Bruchmühlen geht ein großer Teil des von demselben eingeschlossenen Fettes verloren; die Molken fließen milchig ab; daher sind die Schweizer Käse meist fettreicher.

Der für Weichkäse bestimmte Bruch wird gar nicht oder nur gröblich zerkleinert; er wird in Tüchern eingeschlagen, in allseitig gelochte Formen gegeben, in denen der Käse meist schon bei freiwilligem Austritt der Molken eine genügende Festigkeit erhält, andernfalls wird die Öffnung der Form mit passenden Brettchen belegt und beschwert.

Beim Pressen der Hartkäse muß der Druck allmählich gesteigert werden. Die Käse aber müssen zur gleichmäßigen Verteilung der Feuchtigkeit öfter umgewendet und in neue trockne Tücher eingeschlagen werden.

Dem Formen und Pressen der Käse folgt das Salzen derselben.

Weichkäse werden nach dem Formen (und Pressen) an ihrer ganzen Oberfläche mit Salz eingerieben und bleiben unter öfterem Wenden in dem Trockenraume, bis sie oberflächlich abgetrocknet sind.

Hartkäse werden entweder nach dem Abpressen einige Tage in eine gesättigte Kochsalzlösung gelegt, wobei eine Verdünnung der Lösung (durch das aus dem Käse austretende Wasser) durch öfteren Zusatz von Kochsalz zu vermeiden ist; oder der äußerlich abgetrocknete Käse wird an der Oberfläche mit feinem Salze bestreut, das mit der Hand über die Fläche und Seiten gleichmäßig verteilt und eingerieben wird. Nach Abtrocknung der Oberfläche wird der Käse gewendet und die Bodenfläche in gleicher Weise behandelt. Diese Arbeit wird wiederholt, so oft das Austrocknen es erfordert und solange, bis der gewünschte Salzgeschmack des Käse erreicht ist.

Beim Salzen des Käse treten durch Diffusion Salzmoleküle in das Innere des Käse ein, während Wasser aus dem Käse austritt, daher dieser, auch in Salzlösung, nicht an Gewicht zunimmt, sondern einschrumpft und fester wird.

Nach dem Salzen wird der Käse zum Reifen in den Käsekeller gebracht, wo er 4—6 Wochen verbleibt.

Die Bereitung von Sauermilchkäsen geschieht in derselben Weise, nur fällt der Zusatz von Lab fort; die saure Milch wird zur Koagulierung nur mehr auf 30—50° C. erwärmt. Das Salzen der Sauermilchkäse geschieht so, daß man das schwach gepreßte Koagulum, Quark genannt, mit Salz, manchmal auch mit Gewürz (Kümmel, Majoran u. s. w.) bestreut und dieses mit der Hand oder durch Knetmaschinen in der Masse verarbeitet.

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

Von größter Bedeutung für die Güte des Käse ist das **Reifen** desselben, der Vorgang, durch welchen die fast geschmack- und geruchlose, in Wasser wenig lösliche, schwerverdauliche Käsemasse infolge einer Reihe, durch die Tätigkeit von Mikroorganismen vermittelten Veränderungen chemischer und physikalischer Art in konsumfähigen, schmackhaften und wohlbekömmlichen „reifen" Käse umgewandelt wird.

Bei dem Reifen des Käse findet zunächst ein nicht unbeträchtlicher Wasserverlust statt, der bis zu 10 % hinaufgehen kann (E. Schulze). Ein Teil des Wassers fließt mit der Salzlacke ab, ein Teil verdunstet und ein anderer wird von neu entstehenden chemischen Verbindungen aufgenommen.

Das Parakasein bezw. Kasein erleidet zum Teil eine weitgehende Zersetzung; es entstehen aus demselben einfacher zusammengesetzte Stoffe, zunächst solche, welche zwischen den Eiweißkörpern und Peptonen stehen, wasserlösliche Albumosen, vor allem das Kaseoglutin von U. Weidmann (oder das Kaseon Duclaux'), später Amidosäuren, wie Leucin, in geringerer Menge Tyrosin und Phenylamidopropionsäure, endlich auch Ammoniak in sehr geringer Menge. Peptone wurden in reifen Emmenthaler Käsen nur wenig, Xanthinkörper gar nicht nachgewiesen.

Da unter den Reifungsprodukten des Käse im allgemeinen die Produkte der Eiweißfäulnis (Oxysäuren, Phenol, Indol, Skatol, flüchtige Fettsäuren, Fäulnisgase) nicht gefunden werden — vereinzelt wurde nur Indol und Paraoxyphenylpropion-

säure nachgewiesen —, so kann die Käsereifung nicht wohl als ein Eiweißfäulnisprozeß angesehen werden. Warum keine Fäulnis eintritt, wird von H. Winternitz[1] auf die fäulnishemmende Wirkung des Milchzuckers, von E. Salkowski[2] auf die gleiche Wirkung von aus dem Kasein entstehender Paranukleinsäure zurückgeführt.

Von dem Kasein bleibt stets noch eine nicht unbeträchtliche Menge unverändert zurück, welche durch Essigsäure aus der alkalischen Lösung fällbar ist.

Vergl. U. Weidmann, Landw. Jahrb. 1882. **11**, 587; — E. Schulze u. B. Röse, Landw. Versuchsst. 1885. **31**, 115; — E. Schulze u. F. Benecke, Landw. Jahrb. 1887. **16**, 317.

Das Fett erleidet beim Reifen des Käse zum Teil eine Spaltung in Glyzerin und freie Fettsäuren. Von der Spaltung der Neutralfette des Käse werden die Glyzeride der nicht flüchtigen und mehr noch die der flüchtigen Fettsäuren ergriffen. Die freiwerdenden Fettsäuren werden wahrscheinlich zum Teil durch das entstehende Ammoniak und durch organische Basen gebunden; das freigewordene Glyzerin zersetzt sich, wie es scheint, sehr schnell weiter, da es bisher nicht gelungen ist, Glyzerin in reifen Käsen nachzuweisen. (Zersetzung durch Mikroorganismen?)

Die Menge der entstehenden freien, flüchtigen Fettsäuren bleibt relativ gering (Verdunstung). Hand in Hand hiermit geht die Abnahme der Reichert-Meißlschen Zahlen und der Verseifungszahlen. Infolge der Vermehrung der freien nichtflüchtigen Fettsäuren nimmt die Refraktomaterzahl ab; die Jodzahlen nehmen zuerst etwas ab (Spaltung von Ölsäuren), sodann aber stetig zu.

Vergl. U. Weidmann l. c. — E. Schulze u. B. Röse l. c. — K. Windisch, Arb. a. d. Kais. Ges.-Amt 1900. **17**, 281 (hier auch weitere Literatur).

Nach Blondeau[3] sollte das Speckigwerden des reifen Käse von einer Bildung von Fett aus Kasein herrühren; eine solche Neubildung von Fett aus Eiweiß ist jedoch nach neueren Untersuchungen nicht erwiesen.[4]

Der Milchzucker ist schon nach wenigen Tagen aus dem frischen Käse verschwunden; derselbe zerfällt beim Reifen in Milchsäure oder Buttersäure; auch kann derselbe in gärungsfähige Zuckerarten gespalten und in Alkohol und Kohlensäure verwandelt werden. (Lochbildung und Blähung des Käse.)

Die Gegenwart von Milchzucker im Käse in dem ersten Stadium der Reife ist insofern günstig, als er eine rasche Entwicklung der Milchsäurebakterien bedingt und diese Milchsäurefermente ihrerseits das Aufkommen anderer, besonders der schädlichen Kolibakterien erschweren (E. v. Freudenreich[5]).

Von den Mineralbestandteilen des frischen Käse wandert ein Teil (Kalk und Phosphorsäure) beim Salzen des Käse durch Osmose in

---

[1] Ztschr. f. phys. Chem. 1892. **16**, 460. — [2] Centralbl. f. med. Wissensch. 1893. Nr. 23 u. 28. — [3] Ann. Chim. Phys. 1864. [4] **1**, 208. — [4] F. Stohmann, Encyklop. Handb. d. techn. Chem. 1875. 3. Aufl. 3 Bd. 1592. — E. Brassier, Ann. de Chim. et Phys. **5**, 270. — A. Müller, Landw. Jahrb. **1**, 68. — O. Kellner, Landw. Versuchsst. **25**, 39. — Nadina Sieber, Journ. prakt. Chem. [2] **21**, 211. — E. Schulze u. F. Benneke, Landw. Jahrb. 1887. **16**, 317. — [5] Milchztg. 1901. **30**, 820.

die Salzlake, während Kochsalz in das Innere des Käse eindringt; daher enthält das Innere des Käse mehr Kochsalz aber weniger kochsalzfreie Mineralbestandteile als die Rinde. Ob und wieweit die Mineralbestandteile bei den Reifungsvorgängen beteiligt sind, ist mit Sicherheit nicht bekannt.

Die **Ursache der Umsetzung** im reifenden Käse hat F. Cohn[1] in einer durch Fermentorganismen hervorgerufenen Gärung erblickt. Er fand in Labauszügen das Bact. Termo, den Bac. subtilis und verschiedene Mikrokokken, welche er als die Urheber der Gärung ansieht.

Auch F. Benecke[2] hält den Bac. subtilis, für den die Umwandlung des Käse verursachenden Organismus. Die Ansicht Cohns wurde durch die Arbeiten von E. Duclaux, F. Schaffer und St. Bondzynsky, L. Adametz, E. v. Freudenreich, J. Henriči, V. v. Klecki, H. Weigmann, Ed. Baier, F. W. J. Boekhout und J. J. Ott de Vries unterstützt und bestätigt. In der Tat ist gekochte, pasteurisierte, sterilisierte Milch, oder Milch, welche mit Desinfektionsmitteln behandelt ist, die jede Spaltpilzgärung verhindern, ohne die Eiweißstoffe zu verändern, für die Käsebereitung untauglich; aus solcher Milch hergestellte Käse zeigen keine Reifungserscheinungen.[3]

Diesen Beobachtungen gegenüber sagen S. M. Babcock, H. L. Russel und A. Vivian[4], daß das Reifen des Käse weniger auf die Einwirkung von Organismen auf das Kasein, als vielmehr auf die Einwirkung der der Milch eigentümlichen Fermente, besonders der Galaktase zurückzuführen sei. E. v. Freudenreich und Orla Jensen[5] geben zu, daß sich die Milchenzyme bei der Bildung von Eiweißzersetzungsprodukten im Käse beteiligen, den Hauptanteil an der Lösung des Kaseins nehmen aber die Säuerungsbakterien.

E. Duclaux[6] zählt 7 aerobische und 3 anaerobische, von ihm eingehender studierte Spaltpilze auf, welche bei der Reifung des Käse beteiligt sind (Thyrothrix tenuis, T. filiformis, T. distortus, T. geniculatus, T. turgidus, T. scaber, T. virgula — T. urocephalum, T. claviformis, T. catenula).

Nach L. Adametz[7] sind beim Reifungsprozeß des Käse weder der Bac. subtilis noch der Hüppesche Buttersäurebacillus in irgend hervorragender Weise beteiligt. A. hat 19 verschiedene wohl charakterisierte Spaltpilzarten — Nr. 1—5 gehören der Gattung Mikrococcus, Nr. 6—11 der Gattung Sarcina und Nr. 12—19 der Gattung Bacillus an — und 3 Hefearten, welche zur Gruppe Torula gehören, reinkultiviert. Bezüglich ihrer physiologischen Eigenschaften lassen sich diese Bakterien in 3 Gruppen einteilen:

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

---

[1] F. Cohn, Beiträge z. Biolog. d. Pflanzen 1873. I, 190. — [2] Milchztg. 1887. **16**, 591. — [3] F. Schaffer u. St. Bondzynsky, Milchztg. 1889. **18**, 146. — L. Adametz, Landw. Jahrb. 1889. **18**, 261. — [4] Wisconsin Exp. Stat. Rep. 1897 u. 1899. Ctrlbl. f. Bakteriol. 1897. **3**, 615; 1900. **6**, 17. — [5] Ctrlbl. f. Bakt. II. Abt. 1900. **6**, 332 u. 734. — [6] Le Lait. Paris. 1887. p. 218. — [7] Landw. Jahrb. 1889. **18**, 227 (mit 2 Tafeln).

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

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

A. fand auch keine der Duclauxschen Tyrothrixformen; der Bacillus Nr. 19, welcher beim Reifungsprozesse beider untersuchter Käsesorten (Emmentaler Hartkäse und weicher Hauskäse) sich am stärksten vermehrte, gehörte zweifellos zur Gruppe der Milchsäurebakterien. Der Bacillus Nr. 16 und 17, besonders Nr. 15 produzierten Buttersäure.

E. v. Freudenreich[1] kam bei seinen Untersuchungen zu folgendem Resultat:

1. Die vielfach als Hauptfaktoren bei der Reifung der Käse angesehenen, die Gelatine verflüssigenden Bazillenarten (Tyrothrix-, Kartoffel- oder Heubazillen) sind im Käse und gewöhnlich auch in der Milch wenig zahlreich.

2. Weit entfernt, sich im Käse zu vermehren, scheinen sie, selbst in großen Mengen demselben zugesetzt, rasch abzusterben, außer wenn sie in Sporenform zugesetzt werden, in welchem Falle sie am Leben bleiben, jedoch ohne sich zu vermehren.

3. Der verkästen Milch zugesetzt, scheinen sie eine Reifung weder zu bewirken, noch dieselbe zu begünstigen.

4. Wahrscheinlich spielen bei der Reifung verschiedene Milchsäurefermente die Hauptrolle, wenn nicht gar die alleinige Rolle, wenigstens bei den Emmentaler Käsen. In den Weichkäsen nehmen dagegen Oidium lactis und auch Hefen an der Reifung Anteil.

Nach J. Henrici[2] sind in manchen Käsesorten neben den Bakterien auch Hefen und Schimmelpilze, und zwar oft in so überwiegender Menge, daß die Spaltpilze dagegen vollkommen zurücktreten. Die Schweizerkäse sind reich an Bakterien, arm an Hefen, bei den amerikanischen Käsen ist dies umgekehrt, der Gouda-, Cantal-, Limburger- und Münster-Käse enthielten gar keine Hefen. Obligat anaerobe Bakterien wurden in keiner Käseprobe gefunden. Da der reife Käse in Bezug auf die Bakterienflora sehr verschieden ist, so ist anzunehmen, daß der Reifungsprozeß entweder durch verschiedene Arten bedingt ist, oder daß die denselben bedingenden Arten im reifen Käse bereits abgestorben sind.

V. v. Klecki[3] fand im sog. Quargelkäse einen Buttersäuregärungserreger, den Bacillus saccharobutyricus; wahrscheinlich ist auch das Tyrothrix urocephalum Duclaux ein Buttersäuregärungserreger. Die Buttersäure entsteht aus dem Milchzucker, ohne daß dieser erst in Milchsäure verwandelt wird.

H. Weigmann[4] unterscheidet:

1. Kaseasebakterien und -Pilze = peptonisierende Bakterien und Pilze;

2. Käsepilze = Kaseasepilze mit der Wirkung auf Kasein bezw. Parakasein, daß sie den käseartigen Geruch und Geschmack verursachen;

3. Käsepilze mit spezifischem Käsecharakter = Käsebakterien und -Pilze, welche einen feineren (etwa Emmentaler Käse-) Geruch oder auch einen intensiveren, mehr fauligen Käsegeruch verursachen (Backsteinkäsegeruch), überhaupt Pilze mit einem ausgeprägten, einer bestimmten Käsesorte gleichenden Geruche und Geschmacke, Penicillium glaucum u. s. w.;

---

[1] Milchztg. 1895. **24**, 55. — [2] Inaug.-Diss. Basel 1894; Hilgers Vierteljahrsschr. 1895. **10**, 15. — [3] Centralbl. f. Bakter. 1896. **2**, 169. 249. 286. Milchztg. 1896. **25**, 507. — [4] Centralbl. f. Bakter. 1896. II. 150. 207. Milchztg. 1896. **25**, 280.

4. Aromatische Stoffe erzeugende Bakterien und Pilze = Bakterien der verschiedensten sonstigen Wirkung, welche die Eigentümlichkeit besitzen, fruchtesterartige oder überhaupt aromatische Stoffe zu erzeugen, einzelne vielleicht mit der Eigenschaft, in Verbindung mit anderen Pilzen käseartig aromatisch riechende Stoffe zu bilden.

Nach Ed. Baier[1] sind die Reifungsvorgänge nicht die Produkte der Tätigkeit von einzelnen (die Schimmelpilze beim Roquefortkäse ausgenommen) oder noch weniger von zufälligen Lebewesen, sondern Aroma und Käsecharakter werden vielmehr dadurch erzeugt, daß die Milchbakterien in besonderen Wachstumsverhältnissen und biologischen Zuständen (Symbiose, Metabiose u. s. w.) in Aktion treten und Produkte erzeugen, die wieder chemisch aufeinander einwirken und neue Stoffe erzeugen oder auch nur in wechselnden Mengenverhältnissen vorhanden sind.

Der Reifungsprozeß ist im allgemeinen als das Produkt der in der Milch vorhandenen, schlummernden Energie, nämlich der Mikroorganismen, und der zugeführten Energie der Fabrikationsweise, besonders der Temperatur beim Laben, Nachwärmen u. s. w. anzusehen.

Die Frage, welcher Bakterienspezies beim Reifungsprozeß die Hauptrolle zukommt, beantwortet E. v. Freudenreich[2] dahin, daß die meiste Wahrscheinlichkeit für die Milchsäurefermente bestünde, welche sich während der Reifung stetig vermehren, und das Kasein zu lösen und großenteils in Amidoverbindungen überzuführen vermögen, während andere Bakterien z. B. die Tyrothrixarten allmählich verschwinden, und anaerobe Bakterien (das von Weigmann aus Backsteinkäse gezüchtete Paraplectrum foetidum) im Emmentaler Käse kaum zu finden sind.

H. Weigmann[3] teilt den Milchsäurebakterien die Aufgabe zu, den Reifungsprozeß in eine gewisse Bahn zu lenken und eine normale Reifung zu sichern; er hält dieselben aber nicht für die eigentliche Ursache der Käsereifung.

Winkler, L. Adametz und V. v. Klecki[4] sagen, daß die wesentlichen Reifungserreger Tyrothrixarten und verwandte Bakterien sind; die Milchsäurebakterien regeln den Reifungsprozeß und bewirken die Lochbildung.

Nach Orla Jensen[5] wirkt bei der Reifung der Emmentaler Käse anfangs vermutlich die Galaktase eiweißlösend, bis nach Ablauf der Milchsäuregärung die nur bei höherer Temperatur gut gedeihenden Milchsäurebakterien ihre eiweißzersetzende Tätigkeit beginnen.

Nach ihren weiteren Untersuchungen sahen S. M. Babcock und H. L. Russel[6] es als erwiesen an, daß die Galaktase es ist, welche neben dem Pepsin des Labes durch ihre Einwirkung auf das Kasein die unverdauliche Käsemasse in ein für den Körper assimilierbares Produkt verwandelt. Vermehrter Zusatz von Lab beschleunigt die Reifung, aber nur dann, wenn die Milch den geeigneten Säuregrad erreicht hat. Galaktase und Pepsin wirken nur bei sehr niedrigen Wärmegraden, wo die Wirksamkeit der Bakterien aufhört.

Erwähnt sei noch, daß bei der Reifung einzelner Hartkäse (Roquefort u. s. w.) Schimmelpilze nicht fehlen dürfen, daher deren Sporen absichtlich zugesetzt werden.

Die **Lochbildung** im Käse ist eine Folge der Tätigkeit von Bakterien, wie H. Weigmann[7] nachgewiesen hat, Derselbe versetzte Milch mit Bakterienkulturen, von denen vorher durch Studium ermittelt war, daß sie Milchzucker unter starker Gasentwicklung zu zersetzen imstande waren, und ließ sodann diese Milch zu Käse verarbeiten; je nach der geringeren oder größeren Anzahl zu-

[1] Milchztg. 1897. **26**, 177. 193. — [2] Ctrlbl. f. Bakt. II. Abt. 1897. **3**, 231; 1899. **5**, 241. — [3] Ctrlbl. f. Bakt. 1898. **4**, 593. 669. — [4] Molkereiztg. 1900. **10**, 613. 629. — [5] Ctrlbl. f. Bakt. 1900. **6**, 734. 763. 791. 826; Milchztg. 1900. **29**, 628. 643. 662 — [6] Milchztg. 1901. **30**, 421. — [7] Milchztg. 1890. **19**, 37.

gesetzter Bakterien und je nach der Menge der entwickelten Gase mußte die Lochbildung eine normale oder abnormale sein. W. hat 3 Organismen (2 Bakterien und 1 Hefe) isoliert, welche eine Lochbildung bezw. Blähung im Käse verursachen.

Über die Lochbildung im Emmentaler Käse sagt Orla Jensen[1]: 1. Die normalen Löcher im Emmentaler Käse werden nicht von Blähungserregern, Hefen oder obligat anaeroben Bakterien gebildet, sondern von den normalen Käsereifungserregern, unter welchen wir die Milchsäurefermente zu verstehen haben. 2. Die Gase, welchen die normalen Löcher im Emmentaler Käse ihre Entstehung verdanken, werden nicht aus dem Milchzucker, sondern aus der stickstoffhaltigen Substanz gebildet. 3. Die Käsemilchsäurefermente können unter gewissen Bedingungen Spuren von Kohlensäure aus stickstoffhaltigen Substanzen bilden, und diese Spuren von Kohlensäure sind der Anlaß zu der normalen Lochbildung im Emmentaler Käse.

Die sog. Blähungserreger sind nach J. nur die Ursache der abnormalen Lochbildung. Den Grund für die abweichende Theorie der Lochbildung bei den Emmentaler Käsen sucht J. in der bakteriologischen Beschaffenheit der hier verwendeten Labaufgüsse und in dem außergewöhnlich hohen Wärmegrade, an dem man sich dort beim Nachwärmen hält.

Vergl. C. Bächler, Beiträge z. Erforschung des Gärverlaufes in d. Emmentaler Käsefabrikation. Frauenfeld 1896. — M. W. Beyerink, Ctrlbl. f. Bakt. 1889. **6**, 46. — F. C. Harrison, Milchztg. 1902. 31. 212.

Die **chemische Zusammensetzung** der Käse ist natürlich je nach der Herstellungsweise sehr verschieden.

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

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

Über die **Ausnutzung des Käses** im Darm hat Rubner[2] Versuche angestellt, doch nicht mit Käse allein, sondern mit Milch und Käse. Unausgenutzt blieben:

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

[1] Ctrlbl. f. Bakt. II. Abt. 1898. **4**, 217. 265. 325. — [2] Ztschr. f. Biologie 1879. 115.

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

Käsefehler. Als solche sind bekannt:

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

Die Gase normal gereifter Käse bestehen vorwiegend aus Kohlensäure, die der geblähten enthalten immer erhebliche Mengen Wasserstoff, auch Spuren von Schwefelwasserstoff.

Der „Nißler" hat sehr viele, aber nur kleine unregelmäßig geformte Öffnungen.

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

Siehe: L. Adametz, Milchztg. 1893. **22**, 12. 14. 15. 22. — Orla Jensen, Centralbl. f. Bakt. II. 1898. **4**, 217. — L. Adametz, Üb. d. Ursachen und Erreger der anormalen Reifungsvorgänge b. Käse. Bremen 1893.

2. Das Bitterwerden der Käse, eine Erscheinung, welche bei normalem Reifungsprozeß zu gewisser Zeit (besonders in der Halbreife) regelmäßig eintritt, aber auch bei reifem Käse sich zeigt und dann als ein Fehler angesehen wird, ist bedingt durch die Anwesenheit peptonartiger Produkte, welche durch die Tätigkeit gewisser peptonisierender Bakterien gebildet werden. E. v. Freudenreich[1] hat aus bitterem Käse einen Pilz gezüchtet, der die Eigenschaft hat, seinem Nährboden einen bitteren Geschmack zu verleihen, den Micrococcus casei amari. Vielleicht gehört hierher auch der Tyrothrix geniculatus Duclaux.

3. Blauer, grüner Käse. Sind die Käse in ihrer ganzen Masse

[1] Landw. Jahrb. d. Schweiz 1894. **8**, 135.

blau gefärbt, so hat man es gewöhnlich mit Eisenverbindungen (Schwefeleisen[1]) zu tun (M. Schmöger[2], Th. J. Klaverweiden[3]). Das Eisen kann von den Milch- und Käsereigeräten stammen, kann auch durch das Futter der Kühe in die Milch geraten sein (Hehle[4]). Ein besonders häufiges Auftreten blauer Käse soll zeitlich mit dem Höchstgehalt der Gewässer an Crenothrix Kühniana, der Eisenbakterie, zusammenfallen.

Die Grünfärbung von Käse stammt von Kupferverbindungen (Käsekessel, Sartori-Besana[5]).

Hat der Käse nur blaue Flecke oder eine blaue Oberfläche, so sind Bakterien die Veranlassung. Das Auftreten kleiner blauer Punkte im Edamer Käse ist an die Gegenwart des Bac. cyaneofuscus gebunden (H. de Vries[6], M. W. Beyerink[7]).

Der Bac. cyanogenus der blauen Milch bewirkt keine Blaufärbung des Käse (L. Adametz).

4. Das Rotwerden der Käse (Bankrotwerden bei den Backsteinkäsen). Dasselbe kann durch Spaltpilze, Sproßpilze, Schimmelpilze wie auch durch chemische Wirkung verursacht sein.

Rote Flecke auf Weichkäsen, seltener auf Hartkäsen, werden durch zwei von L. Adametz[8] aufgefundene „rote Käsemikrokokken I und II“ erzeugt, welche auch in der Milch vorkommen. Eine rote Färbung der äußeren Schichten und auch des Inneren wird bewirkt durch den Saccharomyces ruber (F. Schaffer[9], Demme[10]); Milch, welche mit dieser Torulaart infiziert ist, erregt bei Kindern Erbrechen und Darmkatarrh. Adametz fand ferner auf einem Emmentaler Käse mit rotbrauner Rinde einen Schimmelpilz, der diese Farbe erzeugt und auf Weichkäsen mit runden orangegelben bis ziegelroten Flecken eine Oidiumart (Oidium aurantiacum). Der letztgenannte Pilz wirkt aber auch bei der normalen Reifung der Weichkäse, speziell des Briekäses mit. Endlich haben H. Burstert und F. J. Herz[11] gefunden, daß sich im Käse während der Reifung geringe Mengen Rhodanverbindungen bilden; wenn nun die im Käse vorhandenen Eisenoxydulsalze an der Oberfläche oder der Schnittfläche der Käse durch den Luftsauerstoff in Oxydsalze übergeführt werden, entsteht Ferrirhodanid. Derart rot gefärbter Käse wird durch Oxalsäurelösung entfärbt.

5. Das Schwarzwerden der Käse. Als Ursache dieses Fehlers wurde von F. Hueppe[12] eine (braune oder schwarze) Schimmelhefe, von L. Adametz ein Hyphenpilz, Cladosporium herbarum Link gefunden; Adametz hält ferner zwei von Wichmann im Wasser gefundene braunschwarze Schimmelpilze, sowie den von ihm ebenfalls aus Quellwasser

[1] Durch Einwirkung von bei d. Reifung gebildeten Ammoniak u. Schwefelwasserstoff entstanden. — [2] Milchztg. 1883. **12**, 483. — [3] Das. 1894. **23**, 540. — [4] Das. 1896. **25**, 732. — [5] Das. 1896. **25**, 103. — [6] Das. 1888. **17**, 861. 881. — [7] Molkereiztg. 1892. **2**, 18. — [8] L. Adametz, Über d. Ursachen . . . Bremen 1893, 7. — [9] Milchztg. 1888. **17**, 704. — [10] Citat in L. Adametz l. c. 10. — [11] Mitteil. d. milchw. Vereins i. Allgäu 1895. **6**, 213. — [12] Milchztg. 1885. **14**, 659.

isolierten schwarzen Rippenschimmel, sowie die von G. Marpmann aus Milch gezüchtete schwarze Hefe, Saccharomyces niger, eine Torulaart und endlich noch das Dematium pullulans (Pasteur, de Bary) für gelegentliche Ursachen der Schwarzfärbung von Käse.

G. Marpmann[1] erklärt die Bildung der schwarzen Flecken, die C. Besana[2] als Eisensulfid erkannt hatte, durch das Vorhandensein von ferrophilen Bakterien, welche auf eisenhaltigen Nährböden Eisen in sich aufspeichern und durch Sulfidbildung und lokale Anhäufung schwarze Färbungen erzeugen. Der gleichzeitig auftretende Knoblauchgeruch stammt von Phosphorwasserstoff.

Es wird auch über Schwarzwerden von Limburger Käse durch stark bleihaltiges Pergamentpapier berichtet.[3]

6. Gelbe Flecken auf reifendem Käse führt C. Barthel[4] auf die Gegenwart des Micrococcus flavus desidens Flügge zurück.

7. Als Reifungsfehler des Käses sind anzusehen das Weißschmierigsein (zu kalte und feuchte Keller), das Spalten der Rinde (zu trockne Luft im Keller) und Ansetzen von Schimmel in den Spalten, das Laufendwerden der Weichkäse (Verflüssigung der reifen und überreifen Teile in der Wärme).

8. Käsegift. Alte Käse, besonders Weichkäse besitzen zuweilen giftige Eigenschaften. V. C. Vaughan[5] hat aus solchem Käse eine giftige Substanz isoliert, welche er Tyrotoxikon nannte und nach ihren chemischen Reaktionen als identisch mit Diazobenzol ansah, welch letzteres aber nach Kobert ganz andere Wirkungen zeigt.

M. L. Dokkum[6] gewann aus faulem Käse ein dem Curare ähnliches Ptomain, das nach seinen chemischen Eigenschaften mit dem Tyrotoxikon nicht identisch war und von Dokkum „Tyroxin" benannt wurde.

Axel Holst[7] fand in giftigem Käse keinerlei Käsetoxin oder Ptomain, sondern eine virulente Spielart des Bact. coli commune, die wahrscheinlich identisch ist mit der von Jensen bei der Kälberruhr gefundenen.

9. Tierische Parasiten, welche den Käse heimsuchen, sind die Maden der Käsefliege, Piophila casei L., die Maden der gewöhnlichen Stubenfliege, Musca domestica L. und 2 Arten der Käsemilbe, Acarus siro u. A. longior L. Erstere kommen besonders in weicheren, die letzteren in härteren Käsesorten vor.

Chemische Untersuchung des Käses.

Dieselbe erfolgt nach folgender Anweisung, welche der Bundesrat am 22. März 1898 erlassen hat.[8]

[1] Ctrlbl. f. Bakt. **4**, 21. — [2] Chem.-Ztg. 1897. **21**, 265. — [3] Milchztg. 1892. **21**, 21. 43 — [4] Molk.-Ztg. 1897. **7**, 479. — [5] Ztschr. physiol. Chem. 1886. **10**, 146. Arch. Hyg. 1887. **7**, 420. — [6] Rev. intern. des fals. Dezember 1894; Milchztg. 1895. **24**, 73. — [7] Ctrlbl. f. Bakt. I. Abt. 1896. **20**, 160. — [8] Die der amtlichen Anweisung entnommenen Methoden sind durch Anführungszeichen gekennzeichnet.

A. Probeentnahme und Vorbereitung der Käseproben.

„Der zur Untersuchung gelangende Teil des Käses darf nicht nur der Rindenschicht oder dem inneren Teile entstammen, sondern muß einer Durchschnittsprobe entsprechen. Bei großen Käsen entnimmt man mit Hilfe des Käsestechers senkrecht zur Oberfläche ein zylindrisches Stück, bei kugelförmigen Käsen einen Kugelausschnitt. Kleine Käse nimmt man ganz in Arbeit. Die zu entnehmende Menge soll mindestens 300 g betragen."

„Die Versendung der Käseproben muß entweder in gut gereinigten, schimmelfreien und verschließbaren Gefäßen von Porzellan, glasiertem Tone, Steingut oder Glas oder in Pergamentpapier eingehüllt geschehen. Harte Käse zerkleinert man vor der Untersuchung auf einem Reibeisen; weiche Käse werden mittels einer Reibekeule in einer Reibschale zu einer gleichmäßigen Masse verarbeitet".

B. Ausführung der Untersuchung.

„Die Auswahl der bei der Käseuntersuchung auszuführenden Bestimmungen richtet sich nach der Fragestellung. Handelt es sich um die Entscheidung der Frage, ob Milchfettkäse oder Margarinekäse vorliegt, so genügt die Untersuchung des Käsefetts".

1. Bestimmung des Wassers.

„Die Wasserbestimmung kann mit der Bestimmung des Fettes verbunden werden. Man verfährt dabei folgendermaßen:

2.5—5 g in kleine Würfel geschnittene Hartkäse werden in einem Erlenmeyerschen Kölbchen genau abgewogen und auf 40° erwärmt, das Kölbchen wird darauf unter die Glocke einer Luftpumpe gebracht, um einen Teil des Wassers zu entfernen. Dies Erwärmen und Evakuieren wird solange wiederholt, bis keine merkliche Gewichtsabnahme mehr eintritt. Der entwässerte Rückstand wird zu wiederholten Malen mit kaltem Äther digeriert, die ätherische Lösung des Fettes jedesmal durch ein gewogenes, zuvor mit Äther ausgezogenes Filter gegossen und der Rückstand in einem Schälchen zerdrückt. Nach nochmaligem Auswaschen mit Äther wird der Rückstand auf das Filter gebracht, dort wiederholt mit Äther nachgewaschen und zuletzt mit dem Filter in einen Extraktionsapparat gebracht, um ihn dort noch längere Zeit mit Äther auszuziehen. Dabei empfiehlt es sich, die Masse einige Male aus dem Extraktionsapparate herauszunehmen und wieder zu zerkleinern.

Den Rückstand trocknet man bei 100—105° in einem Trockenschranke, bis keine Gewichtsabnahme mehr eintritt.

Die ätherischen Lösungen sammelt man in einem zuvor gewogenen Kölbchen, destilliert den Äther ab, trocknet das zurückbleibende Fett im Dampftrockenschrank und wägt es.

Aus der Differenz des Gewichtes der ursprünglich verwendeten Käsemasse und der entfetteten Trockensubstanz ergibt sich die Menge des Wassers, vermehrt um die Menge des Fettes; zieht man die letztere hiervon ab, so erhält man die Menge des Wassers.

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß sowohl die für das Wasser wie für das Fett gefundenen Zahlen einige andere Körper mit einschließen. Mit dem Wasser können beim Erwärmen einige andere flüchtige Stoffe (Ammoniak und in geringer Menge vorhandene andere Zersetzungsprodukte) fortgehen, und der Äther löst außer dem Fette auch noch andere Stoffe, wie z. B. Milchsäure, auf. Wenn diese Mengen im allgemeinen auch nicht besonders ins Gewicht fallen, so ist es doch zweckmäßig, bei sauren Käsen, in Sonderheit bei Sauermilchkäsen, die Käseprobe für die Fettbestimmung mit Sodalösung bis zur neutralen oder ganz schwach alkalischen Reaktion zu versetzen, den Käse zu trocknen und dann erst die Wasser- und Fettbestimmung in der beschriebenen Weise vorzunehmen.

Das Wasser kann auch in der Weise bestimmt werden, daß 3—5 g Käsemasse in einer Platinschale mit geglühtem Sande zerrieben und im Dampftrockenschranke bis zum gleichbleibenden Gewichte getrocknet werden".

2. **Bestimmung des Fettes.**

„Die Bestimmung des Fettes kann nach Nr. 1 erfolgen, oder man bringt 3—5 g Käsemasse in einen Mörser, auf dessen Boden sich eine entsprechende Menge geglühter Sand befindet, und erwärmt den Mörser einige Stunden im Dampftrockenschranke. Darauf zerreibt man die Masse mit Sand, füllt diese Mischung in eine entfettete Papierhülse, spült die Schale mit entwässertem Äther aus und zieht die Mischung im Extraktionsapparat 4 Stunden mit entwässertem Äther aus. Die Käsesandmischung wird darauf nochmals zerrieben und wiederum 2 Stunden extrahiert. Schließlich wird der Äther abdestilliert, der Rückstand 1 Stunde im Dampftrockenschranke getrocknet und gewogen".

Zu einer orientierenden Fettbestimmung kann man sich auch des Gerberschen Acidbutyrometers bedienen.

3. **Bestimmung des Gesamtstickstoffs.**

„1—2 g Käsemasse werden in einem Rundkölbchen aus Kaliglas mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 0.5 g Kupfersulfat gekocht, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist; man verfährt dann weiter wie bei der Bestimmung des Kaseins in der Butter".

4. **Bestimmung der löslichen Stickstoffverbindungen.**

„15—20 g Käsemasse werden bei etwa 40° C. getrocknet und die getrocknete Masse in der unter Nr. 1 und 2 angegebenen Weise mit Äther extrahiert. 10 g der fettfreien Trockensubstanz verreibt man mit Wasser zu einem dünnflüssigen Breie, spült diesen in einen 500 ccm-Kolben, füllt mit Wasser bis zu etwa 450 ccm auf und läßt das Ganze unter

zeitweiligem Umschütteln 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann füllt man die Flüssigkeit bis zur Marke auf, schüttelt um und filtriert. 100 ccm Filtrat werden in einem Rundkölbchen aus Kaliglas eingedampft und der Rückstand mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 0.5 g Kupfersulfat gekocht, bis die Flüssigkeit farblos wird. Zur Bestimmung des Stickstoffs verfährt man dann weiter wie bei der Bestimmung des Kaseins in der Butter."

5. **Bestimmung der freien Säure.**

„10 g Käsemasse werden mehrmals mit Wasser ausgekocht, die Auszüge vereinigt, filtriert und auf 200 ccm aufgefüllt. In 100 ccm der Flüssigkeit titriert man nach Zusatz einiger Tropfen einer alkoholischen Phenolphthaleinlösung die freie Säure mit $^1/_{10}$-Normal-Alkalilauge. Die Säure des Käses ist auf Milchsäure zu berechnen; 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Alkalilauge entspricht 0.009 g Milchsäure."

6. **Bestimmung der Mineralbestandteile.**

„5 g Käsemasse werden in einer Platinschale mit kleiner Flamme verkohlt. Weiter wird wie bei der Bestimmung der Mineralbestandteile in der Butter verfahren, ebenso bei der Bestimmung des Kochsalzes in der Käseasche."

Auch die Phosphorsäure kann in der Asche nach bekannter Methode bestimmt werden.

7. **Untersuchung des Käsefettes auf seine Abstammung.**

a) Abscheidung des Fettes aus dem Käse.

α) „200—300 g zerkleinerte Käsemasse werden im Trockenschrank auf 80 bis 90° C. erwärmt. Nach einiger Zeit schmilzt das Käsefett ab; es wird abgegossen und durch ein trocknes Filter filtriert.

β) 200 g Käsemasse werden mit Wasser zu einem Breie angerieben. Der Brei wird mit soviel Wasser in eine Flasche von 500—600 ccm Inhalt mit möglichst weitem Halse gespült, daß ingesamt etwa 400 ccm verbraucht werden. Schüttelt oder zentrifugiert man die geschlossene Flasche, so scheidet sich das Käsefett in der Form von Butter oder Margarine an der Oberfläche ab. Die Butter oder Margarine wird abgehoben, mit Eis gekühlt, ausgeknetet, geschmolzen und das Fett durch ein trocknes Filter filtriert."

b) Untersuchung des Käsefettes.

„Das Käsefett wird nach denselben Grundsätzen wie Butterfett untersucht. Handelt es sich um Margarinekäse, so ist noch folgende Prüfung des Käsefettes auszuführen:

Schätzung des Sesamölgehaltes des Käsefettes.

1 ccm Käsefett wird mit 9 ccm Baumwollsamenöl, das, nach dem bei „Butter" beschriebenen Verfahren geprüft, mit Furfurol und Salzsäure keine Rotfärbung gibt, vermischt. Man prüft die Mischung nach dem

ebenda angegebenen Verfahren auf Sesamöl. Hat das Käsefett den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl von der vorgeschriebenen Beschaffenheit, so muß die Sesamölreaktion noch deutlich eintreten."

Siehe auch Karl Windisch: Über die Veränderungen des Fettes beim Reifen der Käse. — Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 1900. **17**, 281.

8. **Milchzucker.**

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

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

9. **Nachweis fremdartiger Bestandteile.**

a) Fremdartige mineralische Zusätze (Gips, Schwerspat, Kreide) werden leicht erkannt, da die Käseasche neben Kochsalz hauptsächlich phosphorsauren Kalk enthält. Auch Schwermetalle, die bei der Bereitung oder durch die Verpackung in den Käse gelangen können, werden in der Asche nach bekannten Methoden nachgewiesen. Schwermetalle werden am besten in der mit Soda und Salpeter bereiteten Asche gesucht.

b) Farbstoffe. Ausziehen mit 50 proz. Alkohol u. s. w.

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

d) Urin. 100 g Käsemasse werden mit verdünnter Natronlauge behandelt und filtriert; das Filtrat wird zum Sieden erhitzt und in verdünnte heiße Schwefelsäure gegossen. Der Niederschlag (Harnsäure u. s. w.) wird abfiltriert, mit kaltem Wässer ausgewaschen und mit Salpetersäure in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft; mit dem Rückstande stellt man die sog. Murexidprobe an (purpurrote Färbung durch Ammoniak, Blaufärbung auf weiteren Zusatz von Kali).

e) Käsegifte. Vergl. die oben angegebene Literatur, sowie den Nachweis von Ptomainen bei „Fleisch".

Siehe auch: A. Stutzer, Die chem. Untersuchung der Käse. — Ztschr. analyt. Chem. 1896. **35**, 493.

Beurteilung.

Als Verfälschung von Käse ist anzusehen in erster Linie die Unterschiebung von Margarinekäse für Naturkäse; dieselbe wird erkannt durch die Untersuchung des aus dem Käse abgeschiedenen Fettes. — Weiter ist als Fälschung bezw. Betrug anzusehen der Verkauf von mageren oder halbfetten Käsen für Fettkäse. Diese Frage wird entschieden durch eine Fettbestimmung oder besser durch eine Fett-, Stickstoff- und Trockensubstanz-Bestimmung und Feststellung

des Fettgehaltes der Trockensubstanz und des Verhältnisses von Fett zu Stickstoffsubstanz. Nach F. J. Herz[1] entfallen auf je 1 Teil Fett

bei überfetten oder Rahmkäsen weniger als 0.67 Teile
„ vollfetten Käsen . . . „ „ 0.67—1.25 „
„ fetten Käsen . . . . „ „ 1.25—2.00 „
„ halbfetten Käsen . . . „ „ 2.00—3.00 „
„ Magerkäsen mehr als 3 Teile fettfreie Trockenmasse.

Da im Vollmilchkäse (Fettkäse) stets der Fettgehalt höher ist als der Gehalt an Stickstoffsubstanz, so ist Halbfett- oder Magerkäse als vorliegend anzusehen, wenn im fraglichen Käse der Gehalt an Fett geringer ist als an Stickstoffsubstanz.

Als verfälscht sind Käse anzusehen, welche Zusätze von stärkemehlhaltigen Stoffen (Kartoffelbrei u. s. w.) erhalten haben, ohne daß dieses deutlich bezeichnet ist.[2] An anorganischen Zusätzen darf der Käse nur Kochsalz enthalten. Zusätze von Gips, Kreide u. s. w. wären als Fälschung zu beanstanden.

Blaue, rote, schwarze, bittere, laufende u. s. w. Käse sind als minderwertig anzusehen.

Ekelhaft bezw. verdorben sind mit Schimmelpilzvegetationen durchwachsene Käse (abgesehen von Roquefort u. a.), ferner von Fliegenlarven und Maden bewohnte, sowie fließende Käse.

Als zufällige Beimengungen sind kleine Mengen von Schwermetallen (Blei, Kupfer, Zinn) zu betrachten, welche aus den Herstellungsgeräten, der Umhüllung (bleihaltige Zinnfolie) u. s. w. stammen können.

Mit Rücksicht darauf, daß das sog. Käsegift sich nicht immer nur in faulendem Käse findet, sondern auch in äußerlich ganz normal aussehendem nachgewiesen ist (Ch. Lepierre[3]), sind alle irgendwie verdächtigen Käse vom Verkehr auszuschließen.

6. Tierische Fette.

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

Butter, Butterschmalz.

Butter ist das erstarrte, aus der Milch abgeschiedene Fett, welchem rund 15 % süße oder saure Magermilch in gleichmäßiger und feinster Verteilung beigemischt sind. Dieselbe wird entweder aus süßem Rahme direkt nach dem Abrahmen (Süßrahmbutter) oder aus dem sauren Rahme (nach 2—3tägigem Stehen) (Sauerrahmbutter) durch starke mechanische Bewegung erhalten. Die flüssigen Fettteilchen gehen hierbei in den festen Zustand über und ver-

[1] Deutsche landw. Presse 1896, 869. — [2] Der Roquefort-Käse erhält kleine Zusätze von Brotkrume. — [3] Chem.-Ztg. 1894. **18**, Rep. 94.

einigen sich zu größeren Massen. Aus 24—30 Liter Milch wird durchschnittlich 1 Kilo Butter erhalten. Die Süßrahmbutter soll wohlschmeckender und haltbarer sein, während bei Anwendung von saurem Rahm die Ausbeute eine bessere ist. Auch aus Milch direkt wird Butter gewonnen, und dienen hierzu nach Fleischmann[1] der Butterextraktor von Johanßon, der Butterseparator von de Laval und der Radiator von Galenius; mittels dieser Apparate wird die Milch zunächst entrahmt und der Rahm innerhalb 1—2 Minuten verbuttert. Diese Butter enthält mehr Wasser und Buttermilch als die auf gewöhnliche Weise gewonnene; ihr Geschmack ist jedoch zusagender als derjenige von Sauerrahmbutter.

Je nach der Jahreszeit und Fütterungsweise unterscheidet man Winterbutter und Grasbutter, je nach der Qualität Tafelbutter, Bauernbutter (Landbutter), Ballenbutter, Faktoreibutter u. s. w.

Durch fehlerhafte Herstellung und Aufbewahrung kann die Butter leicht verderben. Mangelhaftes Auskneten derselben, d. h. ungenügende Entfernung der Buttermilch läßt sie rasch in Zersetzung übergehen. Aufbewahrung in unsauberen Gefäßen, Zutritt von Luft und Licht bewirken das schnelle Ranzig- und Talgigwerden der Butter; durch die Tätigkeit niederer Organismen entstehen Fehler im Geruch, Geschmack und Aussehen der Butter (schimmelige, rote u. s. w. Butter).

In Norddeutschland wird der Butter zur besseren Konservierung 2.5—3% Kochsalz zugegeben. Das Salz wird in der Butter gelöst und verhindert bezw. hemmt die Zersetzung des Kaseins, Milchzuckers und Fettes; außerdem bewirkt die Salzlösung eine Vereinigung der noch in der Butter vorhandenen kleinen Buttermilchtröpfchen zu größeren, welche dann durch nochmaliges Auskneten der Butter leicht entfernt werden können.

Die mittlere Zusammensetzung der Butter ist nach J. König:

Fett	Wasser	Kasein	Milchzucker	Milchsäure	Mineralstoffe[2]
84.39	13.59	0.74	0.50	0.12	0.66

Butterschmalz (Schmalz- oder Schmelzbutter, in Süddeutschland Rindsschmalz, Schmalz) nennt man das durch Schmelzen der Butter (zwecks Erzielung größerer Haltbarkeit) von den Milchbestandteilen (Wasser, Kasein, Milchzucker und Salzen) getrennte klare Butterfett.[3]

Bestandteile des Butterfettes. Das Butterfett enthält zum Unterschiede von anderen tierischen Fetten, welche fast ausschließlich aus den Glyzeriden der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure bestehen, außer diesen noch die Glyzeride der Myristin- und Arachinsäure und vor allem noch mindestens 4 Glyzeride flüchtiger Fettsäuren, der Butter-, Capron-, Capryl- und Caprin-

[1] Milchztg. 1890. **19**, 601. — [2] Bei der Mittelwertberechnung der Mineralstoffe sind nur Butterproben mit höchstens 2% Kochsalz berücksichtigt. — [3] Da das Erstarren des Butterfettes nicht gleichmäßig vor sich geht, sondern hierbei eine Art Auskristallisieren stattfindet, können die an den Wandungen

säure; nicht sicher erwiesen ist das ständige Vorkommen der Triglyzeride der flüchtigen Fettsäuren: Laurinsäure, Ameisensäure und Essigsäure.

Das Butterfett enthält außerdem wenig Lecithin (nach E. Wrampelmeyer[1] etwa 0.017 %), Cholesterin und einen gelben Farbstoff.

Nach E. Duclaux[2] beträgt die Menge der flüchtigen Fettsäuren in der Butter im Mittel 7 % (darunter 3.7—5.1 % Buttersäure und 2—3.3 % Capronsäure); das nicht flüchtige Fett besteht zu $^3/_{10}$—$^4/_{10}$ aus Olein, im übrigen aus einem Gemenge von Palmitin und Stearin.

Charakteristisch für das Butterfett ist das Vorhandensein der flüchtigen Fettsäuren, welche in den übrigen Speisefetten nahezu völlig fehlen und als Unterscheidungsmerkmal der Butter von anderen Fettarten dienen.

Der Gehalt der Butter an flüchtigen Fettsäuren und ebenso auch das Verhältnis der Glyzeride der höheren Fettsäuren ist bei den einzelnen Tieren verschieden und unterliegt selbst bei demselben Tiere im Verlaufe der Laktation Schwankungen, die manchmal ganz bedeutend sein können und durch verschiedene äußere Umstände (Fütterung, Rasse, Laktation u. s. w.) bedingt sind. Über die Wirkung dieser verschiedenen Ursachen ist wenig bekannt. Sicher ist wohl, daß mit dem Voranschreiten der Laktation die Menge der flüchtigen Fettsäuren (Meißlsche Zahl) zurückgeht, die Menge des Oleins (Jodzahl) wächst.

Vergl. L. Munier, Ztschr. analyt. Chem. 1882. **21**, 394. — A. Mayer, Landw. Versuchsstat. 1888. **35**, 261. — L. F. Nilson, Ztschr. analyt. Chem. 1889. **28**, 175. — P. Spallanzani, Staz. sper. agr. Ital. 1889. **16**, 277; Milchztg. 1889. **18**, 461. 483. — M. Schrodt u. O. Henzold, Landw. Versuchsstat. 1891. **38**, 362; 1892. **40**, 299. — A. J. Swaving u. C. Wellemann, das. 1891. **39**, 127. — H. Kreis, Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 1892. **30**, 449. — W. F. Morse, Journ. anal. appl. Chem. 1893. **7**, 1; Chem.-Ztg. 1893. **17**, Rep. 79. — P. Vieth, Milchztg. 1899. **28**, 785.

Welche weitere Ursachen den Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren beeinflussen können, darüber gehen die Meinungen auseinander. Als naheliegende Ursachen kommen wohl die Rasse, die Fütterung und die Haltung der Tiere in Frage.

Nach L. F. Nielson (l. c.) ist der Gehalt an flüchtigen Säuren während der Brunst auffallend gering; auch das Kolostrumfett ist arm an flüchtigen Fettsäuren.

Nach P. Spallanzani (l. c.) ist der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren abhängig von der Rasse der Kühe; bei der Simmentaler Rasse war der Gehalt sehr schwankend, bei der Schwyzer hoch, bei der Holländer niedrig. In

---

der Gefäße befindlichen, zuerst erstarrten Anteile zuweilen eine etwas andere Zusammensetzung zeigen, als die im Innern befindlichen, länger flüssig gebliebenen. Die Entmischung geht hierbei manchmal so weit, daß sich das „Butteröl" daraus abscheidet, welches man auch erhält, wenn man geschmolzene Butter bei 20° erstarren läßt und abpreßt. Zuweilen im Handel für Backzwecke angepriesenes Butteröl hat mit der Butter nichts gemein (Baumwollsamen- etc. Öl). — [1] Landw. Versuchsstat. 1893. **42**, 437. — [2] Compt. rend. 1886. **102**, 1022; vergl. P. Spallanzani, Staz. sperim. Agrar. Ital; Jahresb. f. Tierchem. 1890, 156.

Niederungsgegenden soll die Butter weniger flüchtige Fettsäuren enthalten. Durch Zentrifugieren erhaltene Butter enthält mehr flüchtige Fettsäuren, als die nach dem älteren Verfahren (Aufrahmen in Satten) gewonnene.

Nach Ad. Mayer (l. c. u. das. 1892 **41**, 15) und A. J. Swaving (l. c.) ist von hohem Einfluß auf den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren die Art der Ernährung der Tiere. Weidegang und grüner Klee bedingen einen höheren Gehalt als Heu, dieses wieder einen höheren als Ensilagegras.

Gering ist der Gehalt an flüchtigen Säuren bei Verzehr von fettreichem Futter, z. B. Sesam-, Baumwollsamenkuchen. H. W. Wiley (Rev. intern. des falsif. 1889. **2**, 200); W. F. Morse, l. c.; N. T. Lupton, Journ. Amer. Chem. Soc. 1891. **13**, 134; Chem.-Ztg. 1891. **15**, Rep. 195; F. Soxhlet, Wochenschr. landw. Ver. in Bayern 1896, 717.

L. van Ryn (Chem.-Ztg. 1899. **23**, 453) fand, daß der gegen Ende des Weideganges beobachtete, mit der Laktationsperiode fortschreitende niedere Gehalt an flüchtigen Säuren sich fast plötzlich mit der Aufstellung hob; er führt dies auf die Änderung des Futters und außerdem darauf zurück, daß die Tiere dem Einflusse des rauhen Herbstwetters entzogen waren.

Dagegen haben einige Forscher selbst bei schroffem Futterwechsel (Übergang von Stallhaltung zum Weidegang und umgekehrt) keinen Einfluß auf die Menge der flüchtigen Fettsäuren im Milch- oder Butterfette nachweisen können. (E. Reichardt, Arch. Pharm. 1884. **222**, 99. H. B. Cornwall und Shippen Wallace, Ztschr. anal. Chem. 1887. **26**, 317; M. Schrodt und O. Henzold, Landw. Versuchsstat. 1891. **38**, 349; 1892. **40**, 299).

Von Cornwall und Wallace wird auch der Einfluß der Rasse, Jahreszeit, des Alters, der Zeit nach dem Kalben bestritten.

Ein besonderes Interesse hat für uns die Frage, ob das Nahrungsfett oder charakteristische Bestandteile desselben in das Butterfett übergehen und ihm besondere Eigentümlichkeiten verleihen.

Nach Klien (Chem.-Ztg. 1889. **13**, 1287) geht Nahrungsfett in das Milchfett über. Butter aus Milch von mit Palmkernmehl gefütterten Tieren zeigte eine höhere Verseifungszahl. H. Harrington und H. W. Wiley (Ztschr. anal. Chem. 1891. **30**, 731) beobachteten Ähnliches bei Fütterung mit Baumwollsamenkuchen, R. Heinrich (Milchztg. 1891. **20**, 76) bei Fütterung mit Erdnuß-, Raps- und Kokoskuchen. H. W. Wiley (l. c.) fand bei Baumwollsamenkuchenfütterung erniedrigte Meißlsche Zahl und erhöhten Schmelzpunkt des Butterfettes. Bei Verfütterung von Baumwollsamenkuchen fand N. T. Lupton (Chem. News p. 79; Ztschr. f. Nahr.-Unters. u. Hyg. 1893, 71) den Schmelzpunkt des Butterfettes erhöht, die Meißlsche Zahl erniedrigt.

Nach S. Stein (Centralbl. Agrikulturch. 1895. **24**, 93) geht bei Sesamkuchenfütterung die Substanz, welche die Baudouinsche Reaktion gibt, nicht in die Butter über, wohl aber die die Becchische Reaktion bedingende Substanz bei Fütterung mit Baumwollsamenkuchen. Ebenso E. Thorpe (The Anal. 1898, 255) und die Untersuchungen an der Hochschule zu Wye (Milchztg. 1898. **27**, 721).

R. Sendtner (Forschungsb. 1895. **2**, 339) beobachtete nach Maiskuchenfütterung erniedrigte Meißlsche und erhöhte Jodzahlen.

Nach F. Soxhlet (l. c.) geht das Nahrungsfett nicht in die Milch über, sondern es schiebt Körperfett in die Milch; zwar sank die Meißlsche Zahl bei Fütterung von Sesamöl, das fast keine flüchtigen Fettsäuren enthält, sodaß man annehmen sollte, es sei Sesamöl in das Fett gelangt; allein der Schmelzpunkt, der dann erniedrigt sein müßte, war erhöht; ölreiches Futter gibt keinen niedrigen, sondern einen hohen Schmelzpunkt, keine weiche, sondern eine harte Butter.

G. Spampani und L. Daddi (Staz. sper. agr. Ital. 1896; Hilgers Vierteljahrsschr. 1896. **11**, 345) sowie A. Scheibe (Milchztg. 1897. **26**, 745)

wollen nach Sesamkuchenfütterung in der Butter die Sesamölreaktion erhalten haben.

H. H. Harrington und A. Adriance (Texas Stat. Bull.; Centralbl. f. Agrik. 1896. **25**, 564) fanden bei Verfütterung von Baumwollsamenkuchen an Kühe in der erzielten Butter den Schmelzpunkt und die Jodzahl erhöht, die Meißlsche Zahl erniedrigt; die Becchische Reaktion war positiv. Das Futter der Kühe wurde nach und nach durch Baumwollsamenmehl und -hülsen ersetzt, bei $^1/_4$ Ration war wenig Änderung in der Beschaffenheit des Butterfettes nachzuweisen.

G. Baumert und Fr. Falke (Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 665) fanden, daß nach Verfütterung von Sesam-, Kokosöl u. s. w. Butterfette gewonnen wurden, die sich bei der Analyse wie künstliche Gemische von Butterfett mit den betreffenden Fremdfetten verhielten. Nach Soxhlets Ansicht müßte das Butterfett, gleichgültig, welches Fett im Futter zugegeben wurde, stets die gleichen, dem Rindstalg sich nähernden Zahlen aufweisen. B. und F. fanden bei Sesamölfutter den Schmelzpunkt des Fettes erhöht (wie Soxhlet); die Butter gab keine Sesamölreaktion.

O. Hehner (Milchztg. 1898. **27**, 498) erhielt nach Verfüttern von Baumwollsamenkuchen die Becchische Reaktion; ebenso A. van Engelen (Bull. assoc. belge 1898. **12**, 230; Ztschr. angew. Ch. 1899, 42), der auch die Refraktion und die Meißlsche Zahl erniedrigt fand.

H. Weigmann (Milchztg. 1898. **27**, 529) verfütterte Sesamkuchen, erhielt aber keine Baudouinsche Reaktion; E. Ramm und W. Mintrop (Milchztg. 1898. **27**, 257. 513) gaben Sesamkuchen und Sesamöltränke, ohne eine Sesamölreaktion in der Butter nachweisen zu können; der Schmelzpunkt war erhöht, während dieser bei Leinölkuchenfütterung erniedrigt schien. Auch K. B. Sohn (Milchztg. 1898. **27**, 498) erhielt keine Baudouinsche Reaktion, während M. Siegfeld (Chem.-Ztg. 1898. **22**, 319) und Lehmann (Milchztg. 1898. **27**, 564) eine solche erhalten haben wollen.

V. Henriques und C. Hansen (Milchztg. 1899. **28**, 696. 708) verfütterten an Kühe große Mengen Leinöl und beobachteten ein allmähliches Fallen der Meißlschen Zahl (von 24—16), eine bedeutende und rasche Steigerung der Jodzahl (von 35.4 auf 58), der Refraktometerangabe und des Schmelzpunktes; dennoch ließen sich im Butterfett nur Spuren von Leinölsäure nachweisen, ein Beweis, daß das Steigen der Jodzahl nicht von einem direkten Übergang von Leinöl in das Butterfett herrührte. Wäre Rindsfett in das Milchfett übergegangen, dann hätte die Jodzahl nicht so steigen können. — Bei ungenügender Ernährung eines Tieres, in welchem Falle das Körperfett für die Milchbildung in Anspruch genommen werden mußte, stieg in dem gewonnenen Butterfett die Jodzahl, der Schmelzpunkt fiel und die Menge der flüchtigen Fettsäuren blieb unverändert. Es müssen also in diesem Falle entweder besonders die flüssigen Anteile des Fettgewebes des Körpers (Olein) als Fett in die Milch ausgeschieden werden, oder die festen Anteile (Palmitin und Stearin) müssen eine Umwandlung erfahren, ehe sie in die Milch übertreten. Von einem einfachen Übergang von Körperfett in die Milch kann keine Rede sein. Es ist anzunehmen, daß das zugeführte Fett beim Durchgange durch die Milchdrüse in der Weise verarbeitet wird, daß eine große Menge Olein und eine geringere Menge eines schwer schmelzbaren Fettstoffs (Stearin?) gebildet wird.

Zersetzungen des Butterfettes. Bei längerem Aufbewahren von Butterfett erleidet dasselbe eine Zersetzung. Hoher Wasser-, Milchzucker- und Kaseïngehalt, Sonnenlicht, reichlicher Luftzutritt, hohe Temperatur, die Einwirkung von Mikroorganismen und Fermenten beschleunigen dieselbe.

Man war lange Zeit gewohnt, diese Zersetzung, die sich in dem

Auftreten eines widerwärtigen Geruches und Geschmackes (ranzige Butter), in der Vermehrung der freien Fettsäuren (saure Butter) und vielfach auch dem Auftreten eines Talggeschmackes und talgigen Aussehens äußerte, als Ranzigkeit zu bezeichnen und diese als eine Folge der Bildung von größeren Mengen freier Fettsäuren und die Menge dieser Fettsäuren als Maß für die Ranzigkeit eines Fettes anzusehen (J. Köttstorfer[1], H. Stockmeier[2]). Spätere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß, wenngleich eine Butter mit 8—10 Säuregraden in der Regel auch ranzig und verdorben ist (H. Stockmeier[3], Ed. von Raumer[4]), dennoch Butter mit stark ranzigem Geruch und Geschmack und geringem Säuregehalte wie auch Butter mit hohem Säuregehalte und wenig ranzigem Geruch und Geschmack vorkommt, die Ranzigkeit einer Butter also der Menge der freien Fettsäuren nicht proportional ist. Ranzigkeit und Säuregrade sind demnach wohl zu unterscheiden. (O. Schweißinger[5], B. Fischer[6], C. Besana[7], Val. von Klecki[8], R. Sendtner[9], H. Kämmerer[10]).

Nur die frei gewordenen flüchtigen Fettsäuren können den ranzigen Geruch der Butter bedingen.

Über die **Ursache des Ranzigwerdens** gehen die Ansichten auseinander.

Nach E. Duclaux[11] wird das Fett unter dem Einflusse des Sauerstoffs und des Lichtes in Glyzerin und freie Fettsäuren gespalten, welche Körper sodann weiter zu Oxyölsäure, Ameisensäure und schließlich Kohlensäure oxydiert werden. Durch Gegenwart von Feuchtigkeit wird die Spaltung begünstigt; die Glyzeride der flüchtigen Fettsäuren unterliegen früher der Spaltung als die der nichtflüchtigen. Eine Mitwirkung von Bakterien nimmt D. nur an bei schneller Zersetzung einer stark mit Kasein und Milchzucker verunreinigten Butter. — Durch Zusatz von Kochsalz wird das Ranzigwerden der Butter verzögert.

Nach M. Gröger[12] werden die Fette beim Ranzigwerden durch Wasser in Fettsäuren und Glyzerin zerlegt und diese Produkte gleichzeitig durch den Luftsauerstoff oxydiert, wobei die Fettsäuren in C-ärmere, O-reichere Säuren zerfallen, welche teils der Fettsäurereihe, teils der Oxalsäurereihe angehören.

St. Bondzynski und H. Rufi[13] schreiben das Ranzigwerden der Butter hauptsächlich der Entstehung von freien unlöslichen (nicht flüchtigen), nicht von freien löslichen (flüchtigen) Fettsäuren zu; die flüchtigen Säuren sollen erst in ziemlich vorgeschrittenem Stadium der Zersetzung entstehen. A. Thum[14] gibt an, daß die Glyzeride der ungesättigten Säuren (Ölsäure) eher der Spaltung unterliegen, als die Glyzeride der gesättigten Säuren.

Nach Ed. Ritsert[15] ist das Ranzigwerden der Fette ein Oxydationsprozeß,

[1] Ztschr. analyt. Chem. 1879. **18**, 199. 431. — [2] Ber. üb. d. 8. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. 1889, 85. — [3] l. c. — [4] Forschungsber. 1895, 283. — [5] Ztschr. angew. Chem. 1890, 696. — [6] Jahresb. d. chem. Unters.-Anst. Breslau 1890/91. — [7] Chem.-Ztg. 1891. **15**, 410. — [8] Dissert. Leipzig 1894; Ztschr. analyt. Chem. 1895. **34**, 633. — [9] Forschungsber. 1895, 290. — [10] Ber. üb. d. Tät. d. städt. Unters.-Anst. Nürnberg 1897. — [11] Le lait, Paris 1887; Milchztg. 1886. **15**, 482. — [12] Ztschr. angew. Chem. 1889. **2**, 61. — [13] Ztschr. analyt. Chem. 1890. **29**, 1. — [14] Ztschr. angew. Chem. 1890. 482. — [15] Naturwissensch. Wochenschr. 1890. **5**.

der, durch den Sauerstoff der Luft bedingt, proportional der Einwirkung des Lichtes verläuft. Bei Luftabschluß aufbewahrte Fette werden weder im Lichte noch im Dunkeln ranzig. Das Ranzigwerden wird weder durch Bakterien, noch Fermente, noch Feuchtigkeit hervorgerufen. R. beobachtete Fette, welche nach 1—2 Monaten stark ranzigen Geschmack und Geruch, aber nur 3—7 Säuregrade besaßen.

Nach J. Arata[1] hängt die Ranzigkeit eines Fettes nicht bloß von der Menge der freien Fettsäuren, sondern mehr von der fortschreitenden Oxydation gewisser Fettsäuren ab; A. bestreitet einen bedeutenderen Einfluß von Mikroorganismen, während F. Lafar[2] und O. Sigismund[3] den Bakterien eine wesentliche Rolle beim Ranzigwerden der Fette zuschreiben.

Nach Val. von Klecki[4] ist die Säuerung der Butter auf die Tätigkeit von Bakterien, weniger auf Einwirkung von Luft und Licht (Oxydation) zurückzuführen, die Ranzigkeit ist das Gesamtprodukt aller Faktoren. Eine im Sonnenlicht aufbewahrte Butter kann ranzig sein, ohne sauer zu sein.

Nach Ed. Späth[5] werden beim Ranzigwerden der Fette hauptsächlich die ungesättigten Fettsäuren (Ölsäure) angegriffen, unter Bildung von Säuren mit niederem C-Gehalt; auch entstehen aldehydartige Körper und Oxyfettsäuren.

E. Marx[6] sieht die Bildung von Fettsäuren als eine Begleiterscheinung an, während die Grundursache der Ranzigkeit in der Anwesenheit aldehydartiger Körper zu suchen sei; in ranzigen wie in überhitzten Fetten werden Aldehydreaktionen boobachtet.

A. Schmidt[7] unterscheidet saure (abnorm hoher Gehalt an freien Fettsäuren, unverändertes Glyzerin), ranzige (geringer Gehalt an freien Fettsäuren, das freie Glyzerin ist ganz oder teilweise zu Aldehyden oder Ketonen oxydiert) und saure und zugleich ranzige Fette (hoher Gehalt an freien Fettsäuren und Vorhandensein der Oxydationsprodukte des Glyzerins).

J. Mayrhofer[8] bestätigt die Angaben von A. Schmid; nach ihm sind in den Destillaten ranziger Butter neben Aldehyden auch säureartige Verbindungen, welche den eigentümlichen Geruch ranziger Butter, wenigstens zum Teil bedingen.

Nach C. Amthor[9] wird der ranzige Geruch von Butter hauptsächlich durch eine Mischung geringer Mengen von freien flüchtigen Fettsäuren und Estern (besonders Äthylester) bedingt. Die Ursache der Bildung von Geruchsstoffen in der Butter sind zweifellos Mikroorganismen, welche aus dem Milchzucker Alkohol bilden, während gleichzeitig durch Spaltung der Glyzeride die zur Esterbildung nötige Säure geliefert wird.

Nach R. Reinmann[10] wird das Ranzigwerden der Butter durch Fermente verursacht, deren Wirkung sich im Dunkeln wie im Lichte vollzieht und in einer gewissen Beziehung zum Sauerstoff der Luft und zu dem Gehalte der Butter an Eiweißstoffen und Milchzucker steht. Bei absolutem Luftabschluß tritt kein Ranzigwerden ein. Butter aus sterilem Rahm wird nicht ranzig. Die Bakterien, welche die Butter ranzig machen, sind bisher nicht isoliert.

A. J. Nikitin[11] fand, daß ein Ranzigwerden der Fette nur unter gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff und Licht zustande kommt und der Grad des Ranzigwerdens direkt proportional sei der Dauer der Einwirkung dieser Faktoren, der Temperatur und der Stärke des Lichtes. Das Ranzigwerden äußert sich in

---

[1] Annali dele Istituto d'Igiene. Roma 1891; Jahresber. f. Agrikulturchem. 1893. **16**, 424. — [2] Arch. f. Hygiene 1891, 1. — [3] Inaug.-Diss. Halle 1893. — [4] Diss. Leipzig 1894; Ztschr. analyt. Chem. 1895. **34**, 633. — [5] Ztschr. analyt. Chem. 1896. **35**, 471. — [6] Seifenfabr. 1897, 384. — [7] Ztschr. analyt. Chem. 1898. **37**, 301. — [8] Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 552. — [9] Ztschr. analyt. Chem. 1899. **38**, 10. — [10] Ctrlbl. f. Bakter. II. 1900. **6**, Nr. 5. 6. 7. — [11] Dissert. Petersburg; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 109.

der Bildung von freien und in geringerem Maße von flüchtigen Säuren, nebenbei tritt auch die Zersetzung und Polymerisierung ungesättigter Säuren auf.

Jos. Hanus[1] führt das Ranzigwerden der Butter auf die Bildung aldehydartiger Verbindungen zurück; nach ihm geht die Spaltung der Glyzeride der nichtflüchtigen (unlöslichen) Säuren früher, leichter und schneller vor sich, als die der Glyzeride der flüchtigen Säuren; ferner geht die Spaltung der Glyzeride der gesättigten wie der ungesättigten Säuren gleichzeitig und gleich schnell vor sich; endlich tritt die Spaltung der Glyzeride der gesättigten wie ungesättigten Säuren im Verhältnis zu den flüchtigen zugleich ein, und zwar in demselben Verhältnis, in dem sie in der Butter vorhanden sind.

Das **Sauerwerden** der Butter kann durch die Tätigkeit von Mikroorganismen veranlaßt sein, welche aus dem Milchzucker Milchsäure bilden; ferner kann das Sauerwerden von Fetten auf einer Spaltung desselben durch gleichzeitige Einwirkung von Luft und Licht beruhen; endlich ist nach W. Siegmund[2] auch eine Wirkung fettspaltender Fermente nicht ausgeschlossen.

V. v. Klecki[3] züchtete aus saurer Butter 5 Spezies anaërober Bakterien.

Das **Talgigwerden** deruht auf einer Oxydation, die das Fett an der Luft unter Einwirkung des Lichtes, besonders des Sonnenlichtes erleidet.

Vergl. noch: F. Lafar, Technische Mykologie. Jena, I, 180.

Wie über die Ursache und das Wesen der Ranzigkeit die Ansichten verschieden sind, so auch über den **Einfluß der Zersetzung der Fette auf das analytische Ergebnis.**

Während E. Meißl (Dingl. Journ. 1879. **233**, 229) einen Einfluß des Alters und der Ranzigkeit der Butter auf die Reichert-Meißlsche Zahl (R.M.Z.) bestreitet, beobachteten ein Sinken der R.M.Z.: C. Virchow, Rep. anal. Chem. 1886. **6**, 489; O. Schweißinger, Pharm. Ctrlh. 1887. **28**, 244; P. Spallanzani, Staz. sper. agr. Ital. 1889. **16**, 377; P. Corbetta, Chem. Ztg. 1890. **14**, 406; C. Besana, Staz. sper. agr. 1890. **18**, 676; A. H. Allen u. C. G. Moor, Hilgers Vierteljahrsschr. 1894. **9**, 336.

Dagegen fanden eine Erhöhung der R.M.Z.: P. Vieth, Milchztg. 1891. **20**, 69; Ed. von Raumer, Forschungsber. 1894. **2**, 22; Ed. Späth, Ztschr. anal. Chem. 1896. **35**, 471; J. A. Mjoen, Forschungsber. 1897. **4**, 194.

A. J. Swaving, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 759, beobachtete bei ranziger Butter stets eine erniedrigte R.M.Z.; diese erschien bei Aufbewahrung in offenen Gefäßen niedriger, wie in geschlossenen Gefäßen, bei Lichtabschluß niederer (Bakterienwirkung?), wie bei Lichtzutritt. Bei ausgelassener Butter (Schmalz) wurde in allen Fällen eine erhöhte R.M.Z. beobachtet, im geschlossenen Gefäße höher als im offenen Gefäße; hier ergab Lichteinwirkung keine wesentlichen Differenzen.

In ranzig gewordenen Fetten ist die Hehnersche Zahl und die Jodzahl erniedrigt, die Refraktometerangabe erhöht.

Über die chemische **Einwirkung der Schimmelpilze** auf die Butter berichten J. Hanus und Alb. Stocky (Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. 1900. **3**, 606), daß diese Pilze anfangs auf Kosten des

[1] Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 324. — [2] Monatsh. f. Chem. 1890. **2**, 272. — [3] v. Klecki, Unters. üb. d. Ranzigw. u. d. Säurezahl d. Butter. Leipzig 1894.

Kaseins und des Milchzuckers leben, später aber die Glyzeride angreifen. Die Säurezahl wird sehr erhöht, die Verseifungszahl und die R.M.Z. werden erniedrigt, die Jodzahl wird nicht wesentlich geändert.

Butter mit pathogenen Bakterien.

Durch neuere Forschungen ist nachgewiesen, daß pathogene Bakterien längere Zeit in Butter lebensfähig bleiben können. (H. Laser[1], A. Scala und G. Alessi[2], A. Sticker.[3]) Es können daher, gelegentlich wenigstens, Infektionskrankheiten durch Butter verschleppt werden. Bei der großen Verbreitung der Tuberkulose unter dem Rindvieh, und in Anbetracht der Tatsache, daß sich etwa 50 % der Milch tuberkulöser Tiere als infektiös erwiesen hat, konnte man vermuten, daß auch in der Butter öfter Tuberkelbacillen sich vorfänden. Diese Vermutungen wurden leider bestätigt.

Vergl. die Arbeiten von K. Obermüller, Hyg. Rundsch. 1897, 712. — Lydia Rabinowitsch, Deutsche med. Wochenschr. 1897, Nr. 32; Ztschr. f. Hyg. 1897. **26,** 90; Deutsche med. Wochenschr. 1899. **25,** 5. — Hormann u. Morgenroth, Hyg. Rundsch. 1898. **8,** 217. — R. J. Petri, Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt 1898. **27,** 188.

Durch die Untersuchungen von L. Rabinowitsch wurde jedoch auch festgestellt, daß einerseits die Butter häufig einen nur für Meerschweinchen pathogenen Bacillus enthält, der mit dem Tuberkelbacillus leicht verwechselt werden kann, anderseits in Molkereibutter infolge gleichzeitigen Verarbeitens der Milch von vielen Kühen das Vorkommen von Tuberkelbacillen ein öfteres ist, als in Butter von einzelnen Kühen und kleineren Betrieben, in Butter von Tieren, die größtenteils im Stall gehalten werden ein häufigeres, als in Gebirgsbutter (Weidegang).

Siehe noch: Ztschr. f. Unters. d. Nahr-. u. Genußm. 1900. **3,** 801.

Verdaulichkeit des Butterfettes. Die Butter ist infolge ihres Wohlgeschmackes und ihrer leichten Verdaulichkeit ein beliebtes Nahrungsmittel. Ad. Mayer[4] stellte Versuche über die Verdaulichkeit des Butterfettes an und fand, daß dasselbe bis auf rund 2 % ausgenützt wurde.

Verfälschungen der Butter. Als solche sind zu betrachten:

1. Erhöhung oder Nichtentzug[5] von Wasser.

2. Zusatz fremder Stoffe, hauptsächlich fremder Fette; außerdem wurde auch Beimischung von gekochten Kartoffeln, zerriebenem Käse u. s. w. beobachtet.

3. Zusatz fremder Farbstoffe (Saffran, Saflor, Gelbholz, Kurkuma, Kalendula, Chromgelb, Viktoriagelb u. s. w.).

---

[1] Ztschr. f. Hyg. 1891. **10,** 513. — [2] Atti di reale accad. med. di Roma 1891; Hilgers Vierteljahrsschr. 1892. **7,** 24. — [3] Arch. animal. Nahr. 1892. **8,** 8. — [4] Landw. Versuchsstat. 1883. **29,** 215. — [5] R.G. IV. Strafsenat v. 24/31. 1. 88; R. X, 64; E. XVII, 99.

4. Übermäßiger Zusatz von Kochsalz; Zusatz von Konservierungsmitteln.

Für das Butterschmalz kommt als Verfälschung fast ausschließlich nur der Zusatz von fremden Fetten in Betracht.

Die Untersuchung der Butter.

Für die chemische Untersuchung von Butter und Butterschmalz hat der Bundesrath in seiner Sitzung vom 22. März 1898 folgende, unter dem 1. April 1898 vom Reichskanzler bekannt gegebene Anweisung erlassen.[1]

A. Probeentnahme.

„1. Die Entnahme der Proben hat an verschiedenen Stellen des Buttervorrats zu erfolgen, und zwar von der Oberfläche, vom Boden und aus der Mitte. Zweckmäßig bedient man sich dabei eines Stechbohrers aus Stahl. Die entnommene Menge soll nicht unter 100 g betragen.

2. Die einzelnen entnommenen Proben sind mit den Handelsbezeichnungen (z. B. Bauerbutter, Tafelbutter u. s. w.) zu versehen.

3. Aufzubewahren und zu versenden ist die Probe in sorgfältig gereinigten Gefäßen von Porzellan, glasiertem Tone, Steingut (Salbentöpfe der Apotheker) oder von dunkelgefärbtem Glas, welche sofort möglichst luft- und lichtdicht zu verschließen sind. Papierumhüllungen sind zu vermeiden. Die Versendung geschehe ohne Verzug. Insbesondere für die Beurteilung eines Fettes auf Grund des Säuregrades ist jede Verzögerung, ungeeignete Aufbewahrung sowie Unreinlichkeit von Belang."

B. Ausführung der Untersuchung.

„Die Auswahl der bei der Butteruntersuchung auszuführenden Bestimmungen richtet sich nach der Fragestellung. Handelt es sich um die Untersuchung einer Butter auf fremde Fette, so ist zunächst die Prüfung auf Sesamöl, die refraktometrische Prüfung und demnächst die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren auszuführen. Je nach dem Ausfalle dieser Bestimmungen kann die Anwendung anderer Prüfungsverfahren notwendig werden; die Wahl der Verfahren hat der Chemiker von Fall zu Fall unter Berücksichtigung der näheren Umstände vorzunehmen."

1. Bestimmung des Wassers.

„5 g Butter, die von möglichst vielen Stellen des Stückes zu entnehmen sind, werden in einer mit gepulvertem, ausgeglühtem Bimssteine beschickten, tarierten flachen Nickelschale abgewogen, indem man mit einem blanken Messer dünne Scheiben der Butter über dem Schalenrand

[1] Die der Anweisung entnommenen Kapitel sind durch Anführungszeichen hervorgehoben.

abstreift; hierbei ist für möglichst gleichförmige Verteilung Sorge zu tragen. Die Schale wird in einen Soxhletschen Trockenschrank mit Glyzerinfüllung oder einen Vakuumtrockenapparat gestellt. Nach einer halben Stunde wird die im Trockenschranke erfolgte Gewichtsabnahme festgestellt; fernere Gewichtskontrollen erfolgen nach je weiteren 10 Minuten, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu bemerken ist; zu langes Trocknen ist zu vermeiden, da alsdann durch Oxydation des Fettes wieder Gewichtszunahme eintritt."

2. **Bestimmung von Kasein, Milchzucker und Mineralbestandteilen.**

„5—10 g Butter werden in einer Schale unter häufigem Umrühren etwa 6 Stunden im Trockenschranke bei 100° C. vom größten Teile des Wassers befreit; nach dem Erkalten wird das Fett mit etwas absolutem Alkohol und Äther gelöst, der Rückstand durch ein gewogenes Filter von bekanntem geringem Aschengehalte filtriert und mit Äther hinreichend nachgewaschen.

Der getrocknete und gewogene Filterinhalt ergibt die Menge des wasserfreien Nichtfettes (Kasein + Milchzucker + Mineralbestandteile).

Zur Bestimmung der **Mineralbestandteile** wird das Filter samt Inhalt in einer Platinschale mit kleiner Flamme verkohlt. Die Kohle wird mit Wasser angefeuchtet, zerrieben und mit heißem Wasser wiederholt ausgewaschen; den wäßrigen Auszug filtriert man durch ein kleines Filter von bekanntem geringen Aschengehalte. Nachdem die Kohle ausgelaugt ist, gibt man das Filterchen in die Platinschale zur Kohle, trocknet beide und verascht sie. Alsdann gibt man die filtrierte Lösung in die Platinschale zurück, verdampft sie nach Zusatz von etwas Ammoniumkarbonat zur Trockne, glüht ganz schwach, läßt im Exsikkator erkalten und wägt.

Zieht man den auf diese Weise ermittelten Gehalt an Mineralbestandteilen von der Gesamtmenge von Kasein + Milchzucker + Mineralbestandteilen ab, so erhält man die Menge des im wesentlichen aus Kasein und Milchzucker bestehenden „organischen Nichtfettes".

Die Bestimmung des **Chlors** erfolgt entweder gewichtsanalytisch oder maßanalytisch in dem wäßrigen Auszuge der Asche, bezw. bei hohem Kochsalzgehalte der Asche in einem abgemessenen Teile des auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Aschenauszuges nach folgenden Verfahren:

a) Gewichtsanalytisch.

Der wäßrige Auszug der Asche oder ein abgemessener Teil derselben wird mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor mit Silbernitratlösung gefällt. Der Niederschlag von Chlorsilber wird auf einem Filter von bekanntem geringen Aschengehalte gesammelt und bei 100° getrocknet. Dann wird das Filter in einem gewogenen Porzellantiegel verbrannt. Nach dem Erkalten befeuchtet man den Rückstand mit einigen Tropfen

Salpetersäure und Salzsäure, verjagt die Säuren durch vorsichtiges Erhitzen, steigert dann die Hitze bis zum Schmelzen des Chlorsilbers und wägt nach dem Erkalten. Jedem Gramm Chlorsilber entsprechen 0.247 g Chlor oder 0.408 g Chlornatrium.

b) Maßanalytisch.

Man versetzt den wäßrigen Aschenauszug bezw. einen abgemessenen Teil desselben mit 1—2 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von neutralem, gelbem Kaliumchromat und titriert ihn unter fortwährendem sanften Umschwenken oder Umrühren mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung; der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn eine nicht mehr verschwindende Rotfärbung auftritt. Jedem Kubikzentimeter $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung entsprechen 0.003545 g Chlor oder 0.00585 g Chlornatrium.

Zur Bestimmung des **Kaseins** wird aus einer zweiten etwa gleichgroßen Menge Butter durch Behandlung mit Alkohol und Äther und darauffolgendes Filtrieren durch ein schwedisches Filter die Hauptmenge des Fettes entfernt. Filter nebst Inhalt gibt man in ein Rundkölbchen aus Kaliglas, fügt 25 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 0.5 g Kupfersulfat hinzu und erhitzt zum Sieden, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Alsdann übersättigt man die saure Flüssigkeit in einem geräumigen Destillierkolben mit ammoniakfreier Natronlauge, destilliert das dadurch freigemachte Ammoniak über, fängt es in einer abgemessenen überschüssigen Menge $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure auf und titriert die Schwefelsäure zurück. Durch Multiplikation der gefundenen Menge des Stickstoffs mit 6.25 erhält man die Menge des vorhandenen Kaseins.

Der **Milchzucker** wird aus der Differenz von Kasein + Milchzucker + Mineralbestandteilen und den einzeln ermittelten Mengen von Kasein und Mineralbestandteilen berechnet".

3. **Bestimmung des Fettes.**

„Der Fettgehalt der Butter wird mittelbar bestimmt, indem man die für Wasser, Kasein, Milchzucker und Mineralbestandteile gefundenen Werte von 100 abzieht".

Zur direkten Bestimmung des Fettes werden ca. 5 g Butter in einer Porzellan- oder Platinschale oder in einem sog. Vogelschen Schiffchen geschmolzen und mit ca. 20 g Gips gemischt, 6 Stunden bei ca. 100° C. getrocknet und sodann im Soxhletschen Extraktionsapparate bis zur Erschöpfung extrahiert.

4. **Nachweis von Konservierungsmitteln.**

a) Borsäure.

„10 g Butter werden mit alkoholischem Kali in einer Platinschale verseift, die Seifenlösung eingedampft und verascht. Die Asche wird mit Salzsäure übersättigt. In die salzsaure Lösung taucht man einen

Streifen gelbes Kurkumapapier und trocknet das Papier auf einem Uhrglase bei 100° C. Bei Gegenwart von Borsäure zeigt die eingetauchte Stelle des Kurkumapapiers eine rote Färbung, die durch Auftragen eines Tropfens verdünnter Natriumkarbonatlösung in blau übergeht.

b) Salizylsäure.

„Man mischt in einem Probierröhrchen 4 ccm Alkohol von 20 Vol.-% mit 2 bis 3 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung, fügt 2 ccm Butterfett hinzu und mischt die Flüssigkeiten, indem man das mit dem Daumen verschlossene Probierröhrchen 40 bis 50 mal umschüttelt. Bei Gegenwart von Salizylsäure färbt sich die untere Schicht violett."

c) Formaldehyd.

„50 g Butter werden in einem Kölbchen von etwa 250 ccm Inhalt mit 50 ccm Wasser versetzt und erwärmt. Nachdem die Butter geschmolzen ist, destilliert man unter Einleiten von Wasserdampf 25 ccm Flüssigkeit ab. 10 ccm Destillat werden mit 2 Tropfen ammoniakalischer Silberlösung versetzt; nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln entsteht bei Gegenwart von Formaldehyd eine schwarze Trübung. (Die ammoniakalische Silberlösung erhält man durch Auflösen von 1 g Silbernitrat in 30 ccm Wasser, Versetzen der Lösung mit verdünntem Ammoniak, bis der anfänglich entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat, und Auffüllen der Lösung mit Wasser auf 50 ccm)."

Jede Butter enthält Bestandteile, welche mit Wasserdämpfen flüchtig sind und sich durch ihr Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung, weniger scharf gegen das Fuchsinreagens und Metaphenylendiamin als aldehyd- oder ketonartige Verbindungen charakterisieren. Daher sind zum einwurfsfreien Nachweise des Formaldehyds andere Verfahren zuzuziehen. (J. Mayrhofer, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898, 552. Siehe auch unter „Fleisch" S. 95.

5. **Zusätze von Mehl, Kartoffeln** u. s. w.

Diese verraten sich beim Auflösen der Butter in Alkohol-Äther und können allenfallsige Rückstände mikroskopisch weiter geprüft werden.

6. **Untersuchung des Butterfettes.**

„Zur Gewinnung des Butterfettes wird die Butter bei 50 bis 60° C.[1] geschmolzen und das flüssige Fett nach einigem Stehen durch ein trocknes Filter filtriert. Zu allen im folgenden beschriebenen Untersuchungsverfahren wird das geschmolzene, klar filtrierte und gut durchgemischte Butterfett verwendet."

a) **Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes.**

„Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wird das geschmolzene Butterfett in ein an beiden Enden offenes, dünnwandiges Glasröhrchen

[1] Längeres, stärkeres Erhitzen des Butterfettes beim Ausschmelzen kann eine Erhöhung der Köttstorferschen Verseifungszahl (Ed. Späth, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 377) der Reichert-Meißlschen Zahl (V. Planchon) und der Refraktometeranzeige, eine Abnahme der Jodzahl zur Folge haben.

von $^1/_2$ bis 1 mm Weite von U-Form aufgesaugt, so daß die Fettschicht in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Das Glasröhrchen wird 2 Stunden auf Eis liegen gelassen, um das Fett völlig zum Erstarren zu bringen. Erst dann ist das Glasröhrchen mit einem geeigneten Thermometer in der Weise durch einen dünnen Kautschukschlauch zu verbinden, daß das in dem Glasröhrchen befindliche Fett sich in gleicher Höhe wie die Quecksilberkugel des Thermometers befindet. Das Thermometer wird darauf in ein etwa 3 cm weites Probierröhrchen, in welchem sich die zur Erwärmung dienende Flüssigkeit (Glyzerin) befindet, hineingebracht, und die Flüssigkeit erwärmt. Das Erwärmen muß, um jedes Überhitzen zu vermeiden, sehr allmählich geschehen. Der Augenblick, da das Fettsäulchen vollkommen klar und durchsichtig geworden, ist als Schmelzpunkt festzuhalten.

Zur Ermittlung des Erstarrungspunktes bringt man eine 2 bis 3 cm hohe Schicht des geschmolzenen Butterfettes in ein dünnes Probierröhrchen oder Kölbchen und hängt in dasselbe mittels eines Korkes ein Thermometer so ein, daß die Kugel desselben ganz von dem flüssigen Fette bedeckt ist. Man hängt alsdann das Probierröhrchen oder Kölbchen in ein mit warmem Wasser von 40 bis 50° gefülltes Becherglas und läßt allmählich erkalten. Die Quecksilbersäule sinkt nach und nach und bleibt bei einer bestimmten Temperatur eine Zeit lang stehen, um dann weiter zu sinken. Das Fett erstarrt während des Konstantbleibens; die dabei herrschende Temperatur ist der Erstarrungspunkt.

Mitunter findet man bis zum Anfange des Erstarrens ein Sinken der Quecksilbersäule und alsdann während des vollständigen Erstarrens wieder ein Steigen. Man betrachtet in diesem Falle die höchste Temperatur, auf welche das Quecksilber während des Erstarrens wieder steigt, als den Erstarrungspunkt.

b) Bestimmung des Brechungsvermögens mit dem Butterrefraktometer der Firma Carl Zeiß, optische Werkstätte in Jena.

Die wesentlichen Teile des Butterrefraktometers (vergl. Abbildung 7) sind 2 Glasprismen, die in den zwei Metallgehäusen *A* und *B* enthalten sind. Je eine Fläche der Glasprismen liegt frei. Das Gehäuse *B* ist um die Achse *C* drehbar, sodaß die beiden freien Glasflächen der Prismen aufeinander gelegt und voneinander entfernt werden können. Die beiden Metallgehäuse sind hohl; läßt man warmes Wasser hindurchfließen, so werden die Glasprismen erwärmt. An das Gehäuse *A* ist eine Metallhülse für das Thermometer angesetzt, dessen Quecksilbergefäß bis in das Gehäuse *A* reicht. *K* ist ein Fernrohr, in dem eine von 0 bis 100 eingeteilte Skala angebracht ist. *J* ist ein Quecksilberspiegel, mit Hilfe dessen die Prismen und die Skala beleuchtet werden.[1]

Zur Erzeugung des für die Butterprüfung erforderlichen warmen Wassers

[1] Eine ausführliche Beschreibung der Konstruktion des Instrumentes siehe Pulfrich, Ztschr. f. Instrumentenkunde 1898, S. 107.

kann die in Abbildung 8 gezeichnete Heizvorrichtung dienen. Der einfache Heizkessel ist mit einem gewöhnlichen Thermometer *T* und einem sog. Thermoregulator *L* mit Gasbrenner *B* versehen. Der Rohrstutzen über *HK* steht durch einen Gummischlauch mit einem (in Fig. 2 nicht abgebildeten) $^1/_2$ bis 1 m höher stehenden Gefäße mit kaltem Wasser (z. B. einer Glasflasche) in Verbindung; der Gummischlauch trägt einen Schraubenquetschhahn. Vor Anheizung des Kessels läßt man ihn durch Öffnen des Quetschhahnes voll Wasser fließen, schließt dann den Quetschhahn, verbindet das Schlauchstück *G* mit der Gasleitung und entzündet die Flamme bei *B*. Durch Drehen an der Schraube *P* reguliert man den

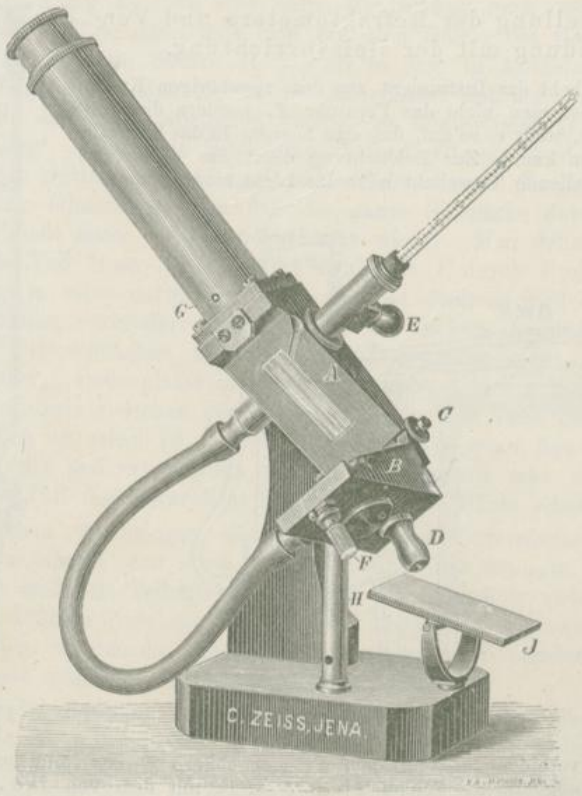

Fig. 7.

Gaszufluß zu dem Brenner *B* ein- für allemal in der Weise, daß die Temperatur des Wassers in dem Kessel 40 bis 45° C. beträgt. An Stelle der hier beschriebenen Heizvorrichtung können auch andere Einrichtungen verwendet werden, welche eine möglichst gleichbleibende Temperatur des Heizwassers gewährleisten. Falls eine Gasleitung nicht zur Verfügung steht, behilft man sich in der Weise, daß man das hochstehende Gefäß mit Wasser von etwa 45° füllt, dasselbe durch einen Schlauch unmittelbar mit dem Schlauchstücke *D* des Refraktometers verbindet und das warme Wasser durch das Prismengehäuse fließen läßt. Wenn die Temperatur des Wassers in dem hochstehenden Gefäße bis auf 40° gesunken ist, muß es wieder auf die Temperatur von 45° gebracht werden.

Dem Refraktometer werden zwei Thermometer beigegeben, das eine ist ein gewöhnliches, die Wärmegrade anzeigendes Thermometer, das andere hat eine besondere, eigens für die Prüfung von Butter bezw. Schweineschmalz eingerichtete Einteilung (Fig. 9). An Stelle der Wärmegrade sind auf letzterem diejenigen höchsten Refraktometerzahlen aufgezeichnet, welche normales Butterfett bezw. Schweineschmalz erfahrungsgemäß bei den betreffenden Temperaturen zeigt. Da die Refraktometerzahlen der Fette bei steigender Temperatur kleiner werden, so nehmen die Gradzahlen des besonderen Thermometers, im Gegensatze zu den gewöhnlichen Thermometern, von oben nach unten zu."

α) Aufstellung des Refraktometers und Verbindung mit der Heizvorrichtung.

„Man hebt das Instrument aus dem zugehörigen Kasten heraus, wobei man nicht das Fernrohr *K*, sondern die Fußplatte anfaßt, stellt es so auf, daß man bequem in das Fernrohr hineinschauen kann. Zur Beleuchtung dient das durch das Fenster einfallende Tageslicht oder das Licht einer Lampe.

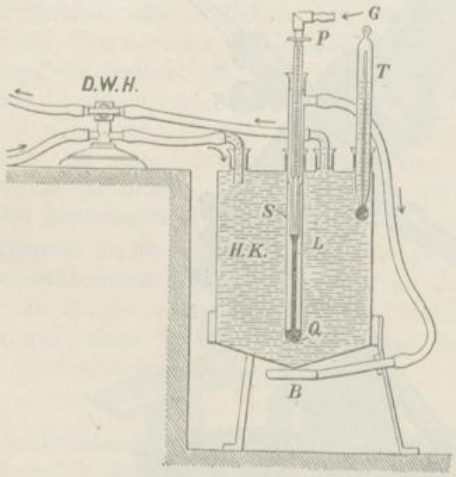

Fig. 8.

Fig. 9.

Man verbindet das an dem Prismengehäuse *B* des Refraktometers (Abbildung 7) angebrachte Schlauchstück *D* z. B. mit dem von *D.W.H.* (Fig. 8) ausgehenden Gummischlauch des Heizkessels; gleichzeitig schiebt man über das an der Metallhülse des Refrakometers angebrachte Schlauchstück *E* einen Gummischlauch, den man zu einem tieferstehenden leeren Gefäß oder einem Wasserablaufbecken leitet. Man öffnet hierauf den Schraubenquetschhahn und läßt aus dem höher gestellten Gefäße (vgl. Anm. auf S. 198) Wasser in den Heizkessel fließen. Dadurch wird warmes Wasser durch den Rohrstutzen und mittels des Gummischlauches durch das Schlauchstück *D* (Abbildung 7) in das Prismengehäuse *B*, von hier aus durch den in Abbildung 7 gezeichneten Schlauch nach dem Prismengehäuse *A* gedrängt und fließt durch die Metallhülse des Thermometers, den Stutzen *E* und den daran angebrachten Schlauch ab. Die beiden Glasprismen und das Quecksilbergefäß des Thermometers werden durch das warme Wasser erwärmt.

Durch geeignete Stellung des Quetschhahnes regelt man den Wasserzufluß zu dem Heizkessel so, daß das aus E austretende Wasser nur in schwachem Strahle ausfließt, und daß bei Verwendung des gewöhnlichen Thermometers dieses möglichst nahe eine Temperatur von 40° anzeigt."

β) Aufbringen des geschmolzenen Butterfettes auf die Prismenfläche und Ablesung der Refraktometerzahl.

„Man öffnet das Prismengehäuse des Refraktometers, indem man den Stift F (Abbildung 7) etwa eine halbe Umdrehung nach rechts dreht, bis Anschlag erfolgt; dann läßt sich die eine Hälfte des Gehäuses (B) zur Seite legen. Die Stütze H hält B in der in Abbildung 7 dargestellten Lage fest. Man richtet das Instrument mit der linken Hand so weit auf, daß die freiliegende Fläche des Glasprismas B annähernd horizontal liegt, bringt mit Hilfe eines kleinen Glasstabes drei Tropfen des filtrierten Butterfettes auf die Prismenfläche, verteilt das geschmolzene Fett mit dem Glasstäbchen so, daß die ganze Glasfläche davon benetzt ist, und schließt dann das Prismengehäuse wieder. Man drückt zu dem Zwecke den Teil B an A und führt den Stift F durch Drehung nach links wieder in seine anfängliche Lage zurück; dadurch wird der Teil B am Zurückfallen verhindert und zugleich ein dichtes Aufeinanderliegen der beiden Prismenflächen bewirkt. Das Instrument stellt man dann wieder auf seine Bodenplatte und gibt dem Spiegel eine solche Stellung, daß die Grenzlinie zwischen dem hellen und dunklen Teile des Gesichtsfeldes deutlich zu sehen ist, wobei nötigenfalls der ganze Apparat etwas verschoben oder gedreht werden muß. Ferner stellt man den oberen ausziehbaren Teil des Fernrohres so, daß man die Skala scharf sieht.

Nach dem Aufbringen des geschmolzenen Butterfettes auf die Prismenfläche wartet man etwa 3 Minuten und liest dann in dem Fernrohr ab, an welchem Teilstriche der Skala die Grenzlinie zwischen dem hellen und dunklen Teile des Gesichtsfeldes liegt; liegt sie zwischen zwei Teilstrichen, so werden die Bruchteile durch Abschätzen ermittelt. Sofort hinterher liest man das Thermometer ab.

1. Bei Verwendung des gewöhnlichen Thermometers sind die abgelesenen Refraktometerzahlen in der Weise auf die Normaltemperatur von 40° umzurechnen, daß für jeden Temperaturgrad, den das Thermometer über 40° zeigt, 0.55 Teilstriche zu der abgelesenen Refraktometerzahl zuzuzählen sind, während für jeden Temperaturgrad, den das Thermometer unter 40° zeigt, 0.55 Teilstriche von der abgelesenen Refraktometerzahl abzuziehen sind.

2. Bei Verwendung des Thermometers mit besonderer Einteilung zieht man die an dem Thermometer abgelesenen Grade von der in dem Fernrohr abgelesenen Refraktometerzahl ab und gibt den Unterschied mit dem zugehörigen Vorzeichen an. Wurde z. B. im Fernrohre die Refraktometerzahl 44.5, am Thermometer aber 46.7° abgelesen, so ist die Refraktometerdifferenz des Fettes $44.5 - 46.7 = -2.2$.

Die Refraktometerprobe kann nur als Vorprüfung herangezogen werden; sie hat für sich allein keinen ausschlaggebenden Wert."

γ) Reinigung des Refraktometers.

„Nach jedem Versuche müssen die Oberflächen der Prismen und deren Metallfassungen sorgfältig von dem Fette gereinigt werden. Dies geschieht durch Abreiben mit weicher Leinwand oder weichem Filtrierpapier, wenn nötig unter Benutzung von etwas Äther."

δ) Prüfung der Refraktometerskala auf richtige Einstellung.

„Vor dem erstmaligen Gebrauche und späterhin von Zeit zu Zeit ist das Refraktometer daraufhin zu prüfen, ob nicht eine Verschiebung der Skala stattgefunden hat. Hierzu bedient man sich der dem Apparat beigegebenen Normalflüssigkeit.[1] Man schraubt das zu dem Refraktometer gehörige gewöhnliche Thermometer auf, läßt Wasser von Zimmertemperatur durch das Prismengehäuse fließen (man heizt also in diesem Falle die Heizvorrichtung nicht an), bestimmt in der vorher beschriebenen Weise die Refraktometerzahl der Normalflüssigkeit und liest gleichzeitig den Stand des Thermometers ab. Wenn die Skala richtig eingestellt ist, muß die Normalflüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen folgende Refraktometerzahlen zeigen:

Bei einer Temperatur von	Skalenteile	Bei einer Temperatur von	Skalenteile	Bei einer Temperatur von	Skalenteile
25° Celsius	71,2	19° Celsius	74,9	13° Celsius	78,6
24° „	71,8	18° „	75,5	12° „	79,2
23° „	72,4	17° „	76,1	11° „	79,8
22° „	73,0	16° „	76,7	10° „	80,4
21° „	73,6	15° „	77,3	9° „	81,0
20° „	74,3	14° „	77,9	8° „	81,6

Weicht die Refraktometerzahl bei der Versuchstemperatur von der in der Tabelle angegebenen Zahl ab, so ist die Skala bei der seitlichen kleinen Öffnung *G* (Abbildung 7) mit Hilfe des dem Instrumente beigegebenen Uhrschlüssels wieder richtig einzustellen."

c) Bestimmung der freien Fettsäuren (des Säuregrades).

„5—10 g Butterfett werden in 30—40 ccm einer säurefreien eventuell mit $^1/_{10}$ Normal-Alkali neutralisierten Mischung gleicher Raumteile Alkohol und Äther gelöst und unter Verwendung von Phenolphthalein (in 1 proz. alkoholischer Lösung) als Indikator mit $^1/_{10}$-Normal-Alkalilauge titriert. Die freien Fettsäuren werden in Säuregraden ausgedrückt.

Unter Säuregrad eines Fettes versteht man die Anzahl Kubikzentimeter Normal-Alkali, die zur Sättigung von 100 g Fett erforderlich sind."

Da ein Teil der freien Säuren in dem Wasser der Butter enthalten

[1] Dieselbe ist von der Firma Carl Zeiss in Jena zu beziehen.

sein kann, so ist es empfehlenswert, auch in der nicht ausgeschmolzenen Butter den Säuregrad zu bestimmen.

Unter „Säurezahl" versteht man die Anzahl Milligramme Kalihydrat, welche zur Neutralisation der in 1 g Fett enthaltenen befindlichen freien Fettsäuren notwendig sind. Säurezahl × 1.78 = Säuregrade; Säuregrade × 0.56 = Säurezahl.

d) Bestimmung der flüchtigen, in Wasser löslichen Fettsäuren (der Reichert-Meißlschen Zahl).[1]

Die Reichert-Meißlsche Zahl gibt die Anzahl Kubikzentimeter $^1/_{10}$ Norm. Alkali an, welche zur Neutralisation der aus 5 g geschmolzenem und filtriertem Butterfett unter bestimmten Bedingungen abdestillierten flüchtigen Fettsäuren erforderlich sind.

„Genau 5 g Butterfett[2] werden mit einer Pipette in einem Kölbchen von 300—350 ccm Inhalt (Hartglaskolben. D. V.) abgewogen und das Kölbchen auf das kochende Wasserbad gestellt. Zu dem geschmolzenen Fette läßt man aus einer Pipette unter Vermeidung des Einblasens 10 ccm einer alkoholischen Kalilauge (20 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Alkohol von 70 Vol.-$^0/_0$ gelöst) fließen. Während man nun den Kolbeninhalt durch Schütteln öfter zerteilt, läßt man den Alkohol zum größten Teile weggehen; es tritt bald Schaumbildung ein, die Verseifung geht zu Ende und die Seife wird zähflüssig; sodann bläst man solange in Zwischenräumen von etwa je $^1/_2$ Minute mit einem Handblasebalg unter gleichzeitiger schüttelnder Bewegung des Kolbens Luft ein, bis durch den Geruch kein Alkohol mehr wahrzunehmen ist. Der Kolben darf hierbei nur immer so lange und so weit vom Wasserbade entfernt werden, als es die Schüttelbewegung erfordert. Man verfährt am besten in der Weise, daß man mit der Rechten den Ballon des Blasebalges drückt, während die Linke den Kolben, in dessen Hals das mit einem gebogenen Glasrohre versehene Schlauchende des Ballons eingeführt ist, faßt und schüttelt. Auf diese Art ist in 15, längstens in 25 Minuten die Verseifung und die vollständige Entfernung des Alkohols bewerkstelligt. Man läßt nun sofort 100 ccm (ausgekochtes [CO_2 freies], destilliertes, d. V.) Wasser zufließen und erwärmt den Kolbeninhalt noch mäßig einige Zeit, während welcher der Kolben lose bedeckt auf dem Wasserbade stehen bleibt, bis die Seife vollkommen klar gelöst ist. Sollte hierbei ausnahmsweise keine völlig klare Lösung zu erreichen sein, so wäre der Versuch wegen ungenügender Verseifung zu verwerfen und ein neuer anzustellen.

Zu der etwa 50° warmen Lösung fügt man sofort 40 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 Raumteil konzentrierte Schwefelsäure auf 10

[1] E. Reichert, Ztschr. analyt. Chem. 1879. **18**, 69. — E. Meißl, Dingl. Journ. 1979. **233**, 229. — [2] Anstatt genau 5 g Butterfett abzuwägen, wiegt man schneller und richtiger ca. 5 g ab und rechnet später auf 5 g um.

Raumteile Wasser) und einige erbsengroße Bimssteinstückchen. Der auf ein doppeltes Drahtnetz gesetzte Kolben wird darauf sofort mittels eines schwanenhalsförmig gebogenen Glasrohres (von 20 cm Höhe und 6 mm lichter Weite), welches an beiden Enden stark abgeschrägt ist, mit einem Kühler (Länge des vom Wasser umspülten Teiles nicht unter 50 cm) verbunden, und sodann werden genau 110 ccm Flüssigkeit abdestilliert (Destillationsdauer nicht über $^1/_2$ Stunde). Das Destillat mischt man durch Schütteln, filtriert durch ein trockenes Filter und mißt 100 ccm ab. Diese werden nach Zusatz von 3—4 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit $^1/_{10}$-Normal-Alkalilauge titriert. Der Verbrauch wird durch Hinzuzählen des zehnten Teiles auf die Gesamtmenge des Destillates berechnet. Bei jeder Versuchsreihe führt man einen blinden Versuch aus, indem man 10 ccm der alkoholischen Kalilauge mit soviel verdünnter Schwefelsäure versetzt, daß ungefähr eine gleiche Menge Kali wie bei der Verseifung von 5 g Fett ungebunden bleibt, und sonst wie bei dem Hauptversuche verfährt. Die bei dem blinden Versuche verbrauchten Kubikzentimeter $^1/_{10}$-Normal-Alkalilauge werden von den bei dem Hauptversuche verbrauchten abgezogen. Die so erhaltene Zahl ist die Reichert-Meißlsche Zahl. Die alkoholische Kalilauge genügt den Anforderungen, wenn bei dem blinden Versuche nicht mehr als 0.4 ccm $^1/_{10}$-Normal-Alkalilauge zur Sättigung von 110 ccm Destillat verbraucht werden."

Die Meißlsche Methode wurde von Wollny als eine mit zu vielen Fehlerquellen behaftete bezeichnet; R. Sendtner[1] hat indes nachgewiesen, daß auch die Wollnysche Methode keine besseren Resultate zu liefern vermag, als die obige, von ihm modifizierte Meißlsche.

„Die Verseifung des Butterfettes kann statt mit alkoholischem Kali auch nach folgendem Verfahren[2] ausgeführt werden. Zu genau 5 g Butterfett gibt man in einem Kölbchen von etwa 300 ccm Inhalt 20 g Glyzerin und 2 ccm Natronlauge (erhalten durch Auflösen von 100 Gewichtsteilen Natriumhydroxyd in 100 Gewichtsteilen Wasser, Absetzenlassen des Ungelösten und Abgießen der klaren Flüssigkeit). Die Mischung wird unter beständigem Umschwenken über einer kleinen Flamme erhitzt; sie gerät alsdann ins Sieden, das mit starkem Schäumen verbunden ist. Wenn das Wasser verdampft ist (in der Regel nach 5—8 Minuten), wird die Mischung vollkommen klar; dies ist das Zeichen, daß die Verseifung des Fettes vollendet ist. Man erhitzt noch kurze Zeit und spült die an den Wänden des Kolbens haftenden Teilchen durch wiederholtes Umschwenken des Kolbeninhaltes herab. Dann läßt man die flüssige Seife auf etwa 80—90° abkühlen und wägt 90 g Wasser von etwa 80—90° hinzu. Meist entsteht sofort eine klare Seifenlösung; andernfalls bringt man die abgeschiedenen Seifenteile durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung. Man versetzt die Seifenlösung mit 50 ccm verdünnter

[1] Ber. üb. d. 7. Vers. bayr. Chem. in Speier 1888, 92; E. v. Raumer, das. 103. — [2] Von H. Leffmann und W. Beam, Anal. 1891. **16**, 153.

Schwefelsäure (25 ccm konzentrierte Schwefelsäure im Liter enthaltend) und verfährt weiter wie bei der Verseifung mit alkoholischem Kali."

Vergl. noch H. Kreis, Chem.-Ztg. 1892. **16**, 1394 und J. Pinette, das. 1893. **17**, 395.

e) Bestimmung der Verseifungszahl (der Köttstorferschen Zahl).[1]

Die Köttstorfersche Verseifungszahl gibt die Milligramme Kalihydrat an, welche zur vollständigen Verseifung von 1 g Butterfett erforderlich sind, bildet also ein Maß für die Sättigungskapazität der gesamten Fettsäuren.

„Man wägt 1—2 g Butterfett in einem Kölbchen aus Jenaer Glas von 150 ccm Inhalt ab, setzt 25 ccm einer annähernd $^1/_2$-normalen alkoholischen Kalilauge hinzu (25—30 ccm, mittels einer Bürette gemessen, d. V.) verschließt das Kölbchen mit einem durchbohrten Korke, durch dessen Öffnung ein 75 cm langes Kühlrohr aus Kaliglas führt. Man erhitzt die Mischung auf dem kochenden Wasserbade 15 Minuten lang zum schwachen Sieden. Um die Verseifung zu vervollständigen, ist der Kolbeninhalt durch öfteres Umschwenken, jedoch unter Vermeidung des Verspritzens an den Kühlrohrverschluß, zu mischen. Das Ende der Verseifung ist daran zu erkennen, daß der Kolbeninhalt eine gleichmäßige, vollkommen klare Flüssigkeit darstellt, in der keine Fetttröpfchen mehr sichtbar sind. Man versetzt die vom Wasserbade genommene Lösung mit einigen Tropfen alkoholischer Phenolphthaleinlösung (einer 1 proz.) und titriert die noch heiße Seifenlösung sofort mit $^1/_2$-Normalsalzsäure[2] zurück. Die Grenze der Neutralisation ist sehr scharf; die Flüssigkeit wird beim Übergang in die saure Reaktion rein gelb gefärbt.[3]

Bei jeder Versuchsreihe sind mehrere blinde Versuche in gleicher Weise, aber ohne Anwendung von Fett, auszuführen, um den Wirkungswert der alkoholischen Kalilauge gegenüber der $^1/_2$-normalen Salzsäure festzustellen".

Beispiel: Angew. Substanz = 2.6573 g Fett
10 ccm $^1/_2$ N.-Säure = 10.08 ccm Alkali

$$1 \text{ ccm Alkali} = 27.777 \text{ mg KOH} \left(\frac{1.008}{0.028} = \frac{1}{x}\right)$$

Zugegeben 26.6 ccm Alkali;
Zurück 5.1 ccm $^1/_2$ N.-S. = 5.1 × 1.008 = 5.14 unseres Alkali
Verbraucht = 26.6 − 5.14 = 21.46 ccm Alkali

$$\frac{2.6573}{21.46} = \frac{1}{x}; \quad x = 8.07 \text{ ccm} \times 27.777 = 224.2 \text{ mg}.$$

---

[1] Ztschr. analyt. Chem. 1879. **18**, 199. 431. — [2] Schwefelsäure würde in Alkohol unlösliches Kaliumsulfat bilden und die Endreaktion beeinträchtigen. — [3] Ranzige Fette, welche bei der Verseifung braunrot gefärbte Lösungen geben, titriert man nach G. de Negri u. G. Fabris (Die Öle. Rom 1891 und 1893) zweckmäßig unter Zusatz von Alkaliblau 6^b (2 %ig. alkohol. Lösg.) von Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M.

Oder: Vorgelegt sind 26.6 ccm obigen Alkalis,
entsprechend 26.38 ccm $^1/_2$ N.-Alk.
Zurück 5.1 $^1/_2$ N.-Säure

Verbraucht 21.28 $^1/_2$ N.-Alkali für 2.6573 g Fett, oder für 1 g Fett = 8 ccm $^1/_2$ N.-Alk., welche, da 1 ccm $^1/_2$ N.-Alk. = 28 mg KOH, 224 mg KOH entsprechen. Nach Köttstorfer verlangt 1 g reines Butterfett im Mittel 227 (222—232) mg KOH; die zur Fälschung dienenden Fette im Mittel 195.5 mg.

Die Größe eines etwaigen Fettzusatzes berechnet sich nach:
(227—195.5) : (227 − gef. KOH-Verbrauch) = 100 : x.

Über die Verseifung von Fetten in der Kälte siehe R. Henriques Ztschr. angew. Chem. 1895, 721; 1896, 221. 423; 1897, 366. 398.

Die Bestimmung der Reichert-Meißlschen sowie der Köttstorferschen Zahl kann nach H. Bremer[1] auch in folgender Weise verbunden werden:

Man löst 20 Gewichtsteile möglichst blanke Stangen mit Alkohol gereinigten Ätzkalis in etwa 60 Gewichtsteilen absolutem Alkohol durch anhaltendes Schütteln in einer verschlossenen Flasche auf. Sodann läßt man absetzen und gießt die obere klare Lösung durch Glaswolle oder Asbest ab. Ihr Gehalt an Kaliumhydroxyd wird bestimmt und die Lösung darauf soweit mit Wasser und Alkohol verdünnt, daß sie in je 10 ccm etwa 1.3 g Kaliumhydroxyd und einen Alkoholgehalt von ungefähr 70 Vol.-% aufweist.

Ferner vermischt man verdünnte Schwefelsäure mit Wasser und Alkohol in der Weise, daß eine alkoholische Normalschwefelsäure in 70 volumproz. Alkohol (49 g Schwefelsäure im Liter) erhalten wird.

Genau 5 g Butterfett werden darauf in einem starkwandigen Kolben von Jenaer Glas von etwa 300 ccm Inhalt abgewogen und mit einer genau geeichten Pipette 10 ccm der vorstehend beschriebenen alkoholischen Kalilauge mit der Vorsicht hinzugemessen, daß man nach Ablauf von nahezu 10 ccm erst 1 bis 2 Minuten wartet, bevor man auf den Ablaufstrich genau einstellt. Der Kolben wird sodann mit einem 1 m langen ziemlich weiten Kühlrohr versehen, welches oben durch ein Bunsensches Ventil abgeschlossen ist, und auf ein siedendes Wasserbad gebracht.

Sobald der Alkohol in das Kühlrohr destilliert und die ersten Tropfen zurücklaufen, schwenkt man den Kolben über dem Wasserbade kräftig, jedoch unter Vermeidung des Verspritzens an den Kühlrohrverschluß, so lange um, bis eine gleichmäßige Lösung entstanden ist. Dann setzt man den Kolben noch mindestens 5, höchstens 10 Minuten lang auf das Wasserbad, schwenkt während dieser Zeit noch einige Male gelinde um und hebt den Kolben vom Wasserbade. Nachdem der Kolbeninhalt soweit erkaltet ist, daß kein Alkohol mehr aus dem Kühlrohre zurücktropft, läßt man durch das Bunsensche Ventil Luft eintreten, nimmt das Kühlrohr ab und titriert sofort nach Zusatz von 3 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit der alkoholischen Normalschwefelsäure bis zur rotgelben Farbe. Dann setzt man noch 0.5 ccm Phenolphthaleinlösung zu und titriert mit einigen Tropfen der alkoholischen Normalschwefelsäure scharf bis zur reingelben Farbe. Die verbrauchten Kubikzentimeter Schwefelsäure werden abgezogen von der in einem blinden Versuche für 10 ccm Kalilauge ermittelten Säuremenge, und die Differenz durch Multiplikation mit $0.2 \times 56.14 = 11.23$ auf die Verseifungszahl umgerechnet.

Beispiel: 10 ccm alkoholische Kalilauge = 22.80 ccm alkoholische Normalschwefelsäure.

5.0 g Butterfett zurücktitriert mit 2.95 ccm Schwefelsäure.

Somit 22.80
— 2.95

19.85, und $19.85 \times 11.23 = 222.9$ Verseifungszahl.

[1] Forschungsber. 1895. **2**, 431.

Zu dem Kolbeninhalte werden darauf etwa 10 Tropfen der alkoholischen Kalilauge hinzugegeben und der Alkohol im Wasserbade unter Schütteln des Kolbens, schließlich durch Einblasen von Luft, in möglichst kurzer Zeit vollständig verjagt. Die trockne Seife wird in 100 ccm kohlensäurefreiem Wasser unter Erwärmen gelöst, dann auf etwa 50° abgekühlt. Das Ansäuern mit Schwefelsäure, das Übertreiben und Titrieren der flüchtigen Säuren, sowie die Berechnung der Reichert-Meißlschen Zahl und die Ausführung des blinden Versuchs geschehen darauf in der unter d angegebenen Weise.

f) Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren (der Hehnerschen Zahl).

Die Hehnersche Zahl[1] gibt die Menge der in 100 Teilen Fett enthaltenen unlöslichen (nicht flüchtigen) Fettsäuren an.

„3—4 g Fett werden in einer Porzellanschale von etwa 10 ccm Durchmesser mit 1—2 g Ätznatron und 50 ccm Alkohol versetzt und unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Fett vollständig verseift ist. Die Seifenlösung wird bis zur Sirupdicke verdampft, der Rückstand in 100—150 ccm Wasser gelöst und mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuert. Man erhitzt, bis sich die Fettsäuren als klares Öl an der Oberfläche gesammelt haben, und filtriert durch ein vorher bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter aus sehr dichtem Papiere. Um ein trübes Durchlaufen der Flüssigkeit zu vermeiden, füllt man das Filter zunächst zur Hälfte mit heißem Wasser an und gießt erst dann die Flüssigkeit mit den Fettsäuren darauf. Man wäscht mit siedendem Wasser bis zu 2 Liter Waschwasser aus, wobei man stets dafür sorgt, daß das Filter nicht vollständig abläuft.

Nachdem die Fettsäuren erstarrt sind, werden sie samt dem Filter in ein Wägegläschen gebracht und bei 100° C. bis zum konstanten Gewichte getrocknet oder in Äther gelöst, in einem tarierten Kölbchen nach dem Abdestillieren des Äthers getrocknet und gewogen. Aus dem Ergebnisse berechnet man, wieviel Gewichtsteile unlösliche Fettsäuren in 100 Gewichtsteilen Fett enthalten sind, und erhält so die Hehnersche Zahl."

Wenn man mit Hehner 87.5% unlösliche Fettsäuren für Butterfett annimmt und 95.5% für sonstige tierische oder pflanzliche Fette, so würde sich z. B., wenn 91% unlösliche Fettsäuren gefunden würden, die Größe des Zusatzes fremder Fette wie folgt berechnen: 95.5—87.5 = 8 und 91—87.5 = 3.5; also 8 : 3.5 = 100 : x = 43.5% fremde Fette.

g) Bestimmung der Jodzahl nach von Hübl.[2]

Die Hüblsche Jodzahl gibt die Prozente Jod an, welche ein Fett zu addieren vermag, bildet also ein Maß für den Gehalt des Fettes an ungesättigten Fettsäuren.

Die Fettsäuren der Essigsäurereihe nehmen kein Jod auf, die der

[1] Ztschr. analyt. Chem. 1877. **16**, 145. — [2] Dingl. Journ. 1884. **253**, 281; Rep. anal. Chem. 1884. **4**, 301. Weitere Literatur siehe J. Ephraim, Original-Arbeiten über Analyse der Nahrungsmittel, S. 130; ferner in den verschiedenen Jahrgängen der Hilgerschen Vierteljahrsschrift.

Ölsäure- (oder nach ihrem Anfangsgliede Akrylsäure-)Reihe 2 Atome[1], die der Leinölsäurereihe 4 Atome, wobei die doppelte bezw. dreifache Bindung der C-Atome in eine einfache übergeht.

„Erforderliche Lösungen:

1. Jodlösung. Es werden einerseits 25 g Jod, anderseits 30 g Quecksilberchlorid in je 500 ccm fuselfreiem Alkohol von 95 Vol.-% gelöst, letztere Lösung, wenn nötig, filtriert und beide Lösungen getrennt aufbewahrt. Die Mischung beider Lösungen erfolgt zu gleichen Teilen und soll mindestens 48 Stunden vor dem Gebrauche stattfinden.

2. Natriumthiosulfatlösung. Sie enthält im Liter etwa 25 g des Salzes. Die bequemste Methode zur Titerstellung ist die Volhardsche; 3.870 g (genau 3.8694 g, d. V.) wiederholt umkrystallisiertes und nach Volhards Angaben geschmolzenes Kaliumbichromat löst man zum Liter auf. Man gibt 15 ccm einer 10 proz. Jodkaliumlösung in ein dünnwandiges Kölbchen mit eingeriebenem Glasstopfen von etwa 250 ccm Inhalt[2], säuert die Lösung mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure an und verdünnt sie mit 100 ccm Wasser. Unter tüchtigem Umschütteln bringt man hierauf 20 ccm der Kaliumbichromatlösung zu. Jeder Kubikzentimeter derselben macht genau 0.01 g Jod frei. Man läßt nun unter Umschütteln von der Natriumthiosulfatlösung zufließen, wodurch die anfangs stark braune Lösung immer heller wird, setzt, wenn sie nur noch weingelb ist, etwas Stärkelösung hinzu und läßt unter jeweiligem kräftigen Schütteln noch soviel Natriumthiosulfatlösung vorsichtig zufließen, bis der letzte Tropfen die Blaufärbung der Jodstärke eben zum Verschwinden bringt.

Die Kaliumbichromatlösung läßt sich lange unverändert aufbewahren und ist stets zur Kontrolle des Titers der Natriumthiosulfatlösung vorrätig, welche besonders im Sommer öfters neu festzustellen ist.

Berechnung: Da 20 ccm der Kaliumbichromatlösung 0.2 g Jod freimachen, wird die gleiche Menge Jod von der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter Natriumthiosulfatlösung gebunden. Daraus berechnet man, wieviel Jod 1 ccm Natriumthiosulfatlösung entspricht. Die erhaltene Zahl, die Koeffizienten für Jod, bringt man bei allen folgenden Versuchen in Rechnung.[3]

---

[1] Die Ölsäure hat nach J. Baruch (Berl. Ber. 1894. **27**, 172) die Konstitutionsformel:

$$\begin{array}{l} C_8H_{17} \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ C_7H_{14} \\ | \\ COOH. \end{array}$$

[2] Nach R. Sendtners Angaben von Joh. Greiner, München zu beziehen. —
[3] Die Umsetzung zwischen Jodkalium, Salzsäure und Kaliumdichromat verläuft nach folgender Gleichung: $K_2Cr_2O_7 + 6JK + 14HCl = 2CrCl_3 + 8KCl + 7H_2O + 6J$, d. h. 1 Molekül = 294.5 g $K_2Cr_2O_7$ entsprechen 6 Atomen = $6 \times 126.85 = 761.1$ g Jod; 3.8694 (rund 3.87) g $K_2Cr_2O_7$, d. i. 1000 ccm der Kaliumdichromatlösung ent-

3. Chloroform: am besten eigens gereinigt.

4. 10proz. Jodkaliumlösung; (das Jodkalium sei frei von Jodsäure. D. V.).

5. Stärkelösung: Man erhitzt eine Messerspitze voll „löslicher Stärke" in etwas destilliertem Wasser; einige Tropfen der unfiltrierten Lösung genügen für jeden Versuch.[1]

Ausführung der Bestimmung der Jodzahl.

Man bringt 0.8 bis 1 g geschmolzenes Butterfett in ein Kölbchen der unter Nr. 2 beschriebenen Art, löst das Fett in 15 ccm Chloroform und läßt 30 ccm Jodlösung (Nr. 1) zufließen, wobei man die Pipette bei jedem Versuch in genau gleicher Weise entleert. Sollte die Flüssigkeit nach dem Umschwenken nicht völlig klar sein, so wird noch etwas Chloroform hinzugefügt. Tritt binnen kurzer Zeit fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit ein, so muß man noch Jodlösung zugeben. Die Jodmenge muß so groß sein, daß noch nach $1^1/_2$—2 Stunden die Flüssigkeit stark braun gefärbt erscheint. Nach dieser Zeit ist die Reaktion beendet. Die Versuche sind bei Temperaturen von 15—18° anzustellen, die Einwirkung direkten Sonnenlichtes ist zu vermeiden.[2]

Man versetzt dann die Mischung mit 15 ccm Jodkaliumlösung (Nr. 4), schwenkt um und fügt 100 ccm Wasser hinzu. Scheidet sich hierbei ein roter Niederschlag aus, so war die zugesetzte Menge Jodkalium ungenügend, doch kann man diesen Fehler durch nachträglichen Zusatz von Jodkalium verbessern. Man läßt nun unter oftmaligem Schütteln solange Natriumthiosulfatlösung zufließen, bis die wäßrige Flüssigkeit und die Chloroformschicht nur mehr schwach gefärbt sind. Jetzt wird etwas Stärkelösung zugegeben und zu Ende titriert.

Mit jeder Versuchsreihe ist ein sogenannter blinder Versuch, d. h. ein solcher ohne Anwendung eines Fettes zur Prüfung der Reinheit der Reagentien (namentlich auch des Chloroforms) und zur Feststellung des Titers der Jodlösung zu verbinden.[3]

---

sprechen also 10.0 g Jod und 20 ccm der $K_2Cr_2O_7$-Lösung = 0.2 g Jod. — Wären zur Bindung des durch 20 ccm $K_2Cr_2O_7$-Lösung aus Jodkali frei gemachten Jodes 15.4 ccm Natriumthiosulfatlösung benötigt, so würden diese 15,4 ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0,2 g Jod oder 1 ccm der $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0.013 g Jod entsprechen. — [1] Die Bereitung löslicher Stärke geschieht nach K. Zulkowsky (Berl. Ber. 1880. **13**, 1395): In 1 kg konz. Glyzerin werden ca. 60 g zerriebener Kartoffelstärke eingerührt und unter fortwährendem Umrühren bis auf 190° C. erhitzt, sodaß das Glyzerin in dichten Nebeln fortzugehen beginnt. Die Stärke ist nun in die lösliche Modifikation übergegangen und beim Eingießen einer kleinen Probe in Wasser entsteht keine Trübung mehr. Durch Einfließenlassen der Lösung in die 2—3 fache Menge starken Alkohols fällt man die lösliche Stärke, wäscht mit Alkohol aus und bewahrt unter Alkohol auf. — [2] Nach H. Bremer (Forschungsber. 1894. **1**, 318) genügt in der Regel ein Jodüberschuß von 10%, bei trocknenden Ölen empfiehlt sich ein solcher von 30% der absorbierten Jodmenge. — [3] Bei längerer als zweistündiger Einwirkungsdauer (bei trocknenden Ölen) ist die Bestimmung des Jodgehaltes der Hüblschen Lösung sowohl bei Beginn des Ver-

Bei der Berechnung der Jodzahl ist der für den blinden Versuch nötige Verbrauch in Abzug zu bringen. Man berechnet aus den Versuchsergebnissen, wieviel Gramm Jod von 100 g Butterfett aufgenommen worden sind und erhält so die Hüblsche Jodzahl des Butterfettes.

Da sich bei der Bestimmung der Jodzahl die geringsten Versuchsfehler in besonders hohem Maße multiplizieren, so ist peinlich genaues Arbeiten erforderlich. Zum Abmessen der Lösungen sind genau eingeteilte Pipetten und Büretten, und zwar für jede Lösung stets das gleiche Messinstrument zu verwenden".

Beispiel: 20 ccm $K_2Cr_2O_7$ = 0.2 g Jod forderten 16.9 ccm $Na_2S_2O_3$; 1 ccm $Na_2S_2O_3$ demnach = 0.01183 Jod.

20 ccm Jodquecksilberchloridlösung = 38.6 ccm $Na_2S_2O_3$. Angewendetes Fett = 0.6835 g.

Vorgelegt 50 ccm HgJ-Lösung = 96.5 $Na_2S_2O_3$

Zurück = 61.1 „

Verbraucht 35.4 $Na_2S_2O_3$

$$\frac{0.6835}{35.4} = \frac{100}{x} = 5185; \quad 5185 \times 0.01183 = 61.33 \text{ Jodzahl.}$$

h) Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile.

„10 g Butterfett werden in einer Schale mit 5 g Kaliumhydroxyd und 50 ccm Alkohol verseift; die Seifenlösung wird in einem gleichen Raumteile Wasser verdünnt und mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Der mit Wasser gewaschene Petroleumäther wird verdunstet, der Rückstand nochmals mit alkoholischem Kali verseift und die mit dem gleichen Raumteile Wasser verdünnte Seifenlösung mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Der mit Wasser gewaschene Petroleumäther wird verdunstet, der Rückstand getrocknet und gewogen".

i) Nachweis fremder Farbstoffe.

„Die Gegenwart fremder Farbstoffe erkennt man durch Schütteln des geschmolzenen Butterfettes mit absolutem Alkohol oder mit Petroleumäther vom spezifischen Gewichte 0.638. Nicht künstlich gefärbtes Butterfett erteilt diesen Lösungsmitteln keine oder nur eine schwach gelbliche Färbung, während sie sich bei gefärbtem Butterfette deutlich gelb färben.

Zum Nachweise gewisser Teerfarbstoffe werden 2—3 g Butterfett in 5 ccm Äther gelöst und die Lösung in einem Probierröhrchen mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.125 kräftig geschüttelt. Bei Gegenwart gewisser Azofarbstoffe färbt sich die unten sich absetzende Salzsäureschicht deutlich rot".

---

suches als auch am Ende der Einwirkung auszuführen (nach 18—20 Stdn.), da innerhalb dieser Zeit eine merkliche Abnahme des Titers der Jodlösung stattfinden kann. Vergl. E. Dietrich, Helfenbergers Ann. 1891, 15; ferner Ztschr. analyt. Chem. 1886. **25**, 431.

Zur näheren Prüfung der Natur des künstlichen Farbstoffs sind die Verfahren von Stebbins und A. R. Leeds zu empfehlen. Siehe R. Benedikt- und F. Ulzer, Analyse der Fette . . . 1897, 552.

Zu empfehlen ist auch die Ausschüttelung von 50—100 g Butter mit ca. 60 proz. Alkohol unter Erwärmen; in der wäßrig-alkoholischen Lösung prüft man auf:

a) Curcuma; Braunfärbung mit Ammoniak.

b) Orleans; Blaufärbung durch konz Schwefelsäure.

c) Viktoriagelb (Dinitrokresolkali); kristallinischer Niederschlag auf Zusatz von Salzsäure unter gleichzeitiger Entfärbung der Flüssigkeit; Ausschütteln und Lösen in Benzol.

Tritt bei Bildung des gelben Niederschlages keine Entfärbung der Flüssigkeit ein, so ist Martiusgelb vorhanden; Zusatz von Natronlauge zu einer neuen Probe bewirkt sodann einen rotbraunen Niederschlag.

d) Safran, Saflor, Ringelblumen; Zusatz von Eisenchlorid: ein schwarzbrauner, flockiger Niederschlag soll auf Ringelblumen, braunschwarze Färbung auf Saflor, dunkelbraunrote Färbung auf Safran deuten.

Siehe noch R. W. Moore, The Anal. **11**, 363; Z. anal. Chem. 1887. **26**, 389.

k) Nachweis von Sesamöl.

„α) Wenn keine Farbstoffe vorhanden sind, die sich mit Salzsäure rot färben, so werden 5 ccm geschmolzenes (und zur Entfernung von Kasein filtriertes, d. V.) Butterfett mit 0.1 ccm einer alkoholischen Furfurollösung (1 Raumteil farbloses Furfurol in 100 Raumteilen absoluten Alkohols gelöst) und mit 10 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.19 mindestens $^1/_2$ Minute lang kräftig geschüttelt. Wenn die am Boden sich abscheidende Salzsäure eine nicht alsbald verschwindende deutliche Rotfärbung zeigt, so ist die Gegenwart von Sesamöl nachgewiesen.

β) Wenn Farbstoffe vorhanden sind, die durch Salzsäure rot gefärbt werden, so schüttelt man 10 ccm geschmolzenes Butterfett in einem kleinen zylindrischen Scheidetrichter mit 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.125 etwa $^1/_2$ Minute lang. Die unten sich ansammelnde rotgefärbte Salzsäureschicht läßt man abfließen, fügt zu dem in dem Scheidetrichter enthaltenen geschmolzenen Fette nochmals 10 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,125 und schüttelt wiederum $^1/_2$ Minute lang. Ist die sich abscheidende Salzsäure noch rot gefärbt, so läßt man sie abfließen und wiederholt die Behandlung des geschmolzenen Fettes mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1.125, bis letztere nicht mehr rot gefärbt wird. Man läßt alsdann die Salzsäure abfließen und prüft 5 ccm des so behandelten, geschmolzenen Butterfettes nach dem unter α beschriebenen Verfahren auf Sesamöl.

Zu diesen Versuchen verwende man keine höhere Temperatur, als zur Erhaltung des Fettes in geschmolzenem Zustande notwendig ist".

Längeres Erwärmen der mit Salzsäure und Furfurol versetzten Fettprobe ist zu vermeiden; nur die sofort eintretende Rotfärbung ist als Sesamöl-Reaktion zu betrachten.

In alten, ranzigen Fetten tritt die Reaktion nicht oder nur schwach auf.

Gegen die Verwendung der Sesamölreaktion als Erkennungszeichen für Margarine sind vielfach Einwände erhoben worden, wie z. B. daß Curcuma und manche Teerfarbstoffe mit Salzsäure rote Färbungen veranlassen (L. v. d. Grinten, Milchztg. 1897. **62**, 554; E. v. Raumer, Zeitschr. angew. Chemie 1897, 749); daß sich die durch Teerfarben veranlaßte Färbung nur durch öfteres Ausschütteln mit Salzsäure entfernen lasse, wobei zugleich auch der die Baudouinsche Reaktion veranlassende Stoff wenigstens zum Teil entfernt würde; endlich daß der die Reaktion bedingende Stoff des Sesamöls auch bei der Fütterung der Tiere mit Sesamkuchen in das Milchfett übergehe (s. S. 188).

Daß der Reaktionsstoff des Sesamöls bei rationeller, nicht einseitiger, fehlerhafter Fütterung der Tiere mit Sesamkuchen in das Milchfett übergehe, glaube ich nach den Untersuchungen von H. Weigmann, G. Baumert und Fr. Falke u. a., die gewiß mit größter Vorsicht durchgeführt wurden, trotz gegenteiliger Mitteilungen bezweifeln zu müssen.

Die Curcumasalzsäurereaktion (ohne Furfurol) unterscheidet sich von der Furfurolsalzsäurereaktion dadurch, daß letztere beim Verdünnen mit Wasser bestehen bleibt, während die Curcumafärbung verschwindet.

P. Soltsien[1] empfiehlt an Stelle der Baudouinschen Reaktion die Anwendung von Zinnchlorür, bei welchem Verfahren etwa zugesetzte Farbstoffe, welche die Salzsäure rot färben, nicht mehr störend einwirken können.

Man mischt zu 2—3 Teilen des zu prüfenden Fettes, das in einem Reagensglase im Wasserbade geschmolzen wurde, 1 Teil salzsaure Zinnchlorürlösung (Bettendorfsche Lösung)[2], schüttelt einmal kräftig durch, sodaß eine Emulsion entsteht und stellt das Glas sofort wieder senkrecht in das warme Wasserbad, doch nur so tief, als die Zinnchlorürlösung reicht; diese setzt sich rasch ab und ist je nach dem Gehalte des Gemisches an Sesamöl hellhimbeerrot bis dunkelweinrot gefärbt. Bei sehr geringem Gehalt an Sesamöl kann nach wiederholtem Schütteln die zuerst aufgetretene Färbung wieder verblassen oder gar verschwinden.

Ranzige Fette geben nicht zu verwechselnde Braunfärbungen. Die Reaktion tritt nur mit Sesamöl ein, und in Gemischen noch sehr deutlich bis zu 1 % herab.

Bei Anwesenheit von Curcuma tritt schon in der Kälte eine karmoisinrote Färbung auf, die beim Erwärmen verschwindet, wogegen die Reaktion mit Sesamöl erst in der Wärme auftritt.

---

[1] Ztschr. öff. Chem. 1897, 65; 1898, 269. — [2] Herstellung: 5 Tle. kristall. Zinnchlorür werden mit 1 Tl. HCl zu einem Brei angerührt und letzteres vollständig mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt; die hierdurch erzielte Lösung wird nach dem Absetzen durch Asbest filtriert. — In kleinen mit Glasstopfen verschlossenen möglichst angefüllten Flaschen aufzubewahren (sonst Bildung von Zinnoxychlorid).

l) **Nachweis von Verdorbenheit.**

Ob eine Butter oder ein Butterfett verdorben ist, entscheidet in erster Linie die Sinnenprüfung, welche sich auf Geruch, Geschmack und das Aussehen bezieht.

Außerdem ist die Butter auf Schimmelpilze zu prüfen; diese machen sich beim Schmelzen der Butter im Becherglase als schleimige Massen bemerklich und können leicht aus der geschmolzenen Masse herausgefischt (auch abfiltriert) und dann mikroskopisch nach Behandlung mit Äther u. s. w. untersucht werden.[1]

Zu beachten ist, ob die Schimmelpilzvegetation bloß an der Oberfläche vorkommt oder ob auch das Innere der Probe von ihr ergriffen ist.

Rote Butter, wie solche zuweilen beobachtet wird, ist auf Rosahefe zu prüfen; auch grüne, Algen enthaltende Butter wurde schon beobachtet.[2]

Über die Beziehung zwischen Verdorbenheit und Säuregrad s. S. 189 und 190.

Die Literatur birgt außer den vorstehenden Methoden noch eine Menge Vorschriften zur Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung von Fetten. Wir verweisen auf das ausgezeichnete Werk von R. Benedikt, Analyse der Fette und Wachsarten. Berlin 1897.

Anhaltspunkte zur Beurteilung von Butter und Butterschmalz.

a) Zusammensetzung der Butter.

Auf Grund des § 11 des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln vom 15. Juni 1897 (Reichsgesetzblatt S. 475) hat der Bundesrat beschlossen:

„Butter, welche in 100 Gewichtsteilen weniger als 80 Gewichtsteile Fett oder in ungesalzenem Zustande mehr als 18 Gewichtsteile, in gesalzenem Zustande mehr als 16 Gewichtsteile Wasser enthält, darf vom 1. Juli 1902 als gewerbsmäßig nicht verkauft oder feilgehalten werden".[3]

Der Kochsalzgehalt der Butter soll 2 % nicht übersteigen.

Mineralische Beimengungen außer Kochsalz, sowie Beimengungen von Mehl, Kartoffelbrei, Käsemasse u. dergl. sind als Verfälschungen zu beanstanden.

b) Nachweis fremder Fette.

„Die Vermischung von Butter oder Butterschmalz mit Margarine oder anderen Speisefetten zum Zwecke des Handels mit diesen Mischungen ist verboten." (Ges. v. 15./6. 97.)

---

[1] R. Gripenberg (Milchztg. 1899. **28**, 626. 644. 662) fand in Lagerbutter am häufigsten Penicillium crustaceum und Trichosporium collae. — [2] Butterfett kann auch wohl einmal durch fettsaures Kupfer (aus kupfernen Gefäßen) grün gefärbt sein. Über den Nachweis von Kupfer, Blei u. s. w. in Fetten siehe H. Fresenius u. A. Schattenfroh, Ztschr. anal. Chem. 1895. **34**, 381. — [3] Für feine Tafelbutter ist diese Bestimmung zweifellos zu weitgehend.

Für die Beurteilung des Butterfettes auf Reinheit sind vorwiegend die Reichert-Meißlsche Zahl und die Köttstorfersche Verseifungszahl maßgebend; erstere beträgt bei reinem Butterfett 26—32 ccm, letztere 222—232 mg.

Da der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren, wie früher ausgeführt, von mancherlei Umständen abhängig ist, so ist bei der Beurteilung des Butterfettes auf Grund der Meißlschen Zahl große Vorsicht nötig.

Die Fälschung von Butter mit Margarine tritt, da eine innige Mischung von Butter und Margarine ohne maschinelle Einrichtung schwierig ist, zurück gegen die leicht ausführbare Vermischung und Fälschung von Butterschmalz mit Margarine und anderen fremden Fetten.

Da der Inhalt der Butterschmalzgebinde (in Süddeutschland) stets das Butterfett einer größeren Anzahl von Kühen, vielfach aus verschiedenen Stallungen und zu verschiedenen Zeiten angekauft, darstellt, so erscheint es nicht tunlich, für die Beurteilung der Reinheit desselben die untere Grenze der Meißlschen Zahl (26) zu verlassen und Ausnahmsfälle heranzuziehen, wie solche bei Butterfett von einzelnen Versuchskühen oder bei Anwendung abnormen Futters beobachtet sind. Indessen soll keineswegs gesagt sein, daß nicht auch unter Umständen Ausnahmen vorkommen können. Diese Umstände genau zu erfahren, die Wirkung natürlicher, aber abnormer Verhältnisse zu prüfen, ist eben Aufgabe des Sachverständigen. Bei Streichbutter von ein oder zwei Kühen aus kleinbäuerlichem Betriebe, oder bei Butter aus größeren Stallungen, in denen ein abnormes, einseitiges Futter (Treber, Palmkernmehl, Maisschlempe) gegeben wird, kann die Meißlsche Zahl auch bedeutend unter 24 ccm sinken; in solchen Fällen kann nur die Vornahme einer Stallprobe entscheidend sein.[1]

Überhitztes, beim Schmelzen angebranntes Schmalz, das sich schon durch Farbe und Geruch als solches kennzeichnet, darf nicht nach der Meißlschen Zahl beurteilt werden.

Der Einfluß des Ranzig- und Sauerwerdens der Fette auf die Meißlsche Zahl wurde S. 192 u. f. genügend besprochen; derselbe ist zweifellos vorhanden, jedoch keineswegs so bedeutend, daß echte Butter den Charakter einer Mischbutter annehmen könnte.

c) Zusätze von chemischen Konservierungsmitteln außer Kochsalz sind unstatthaft.

d) Die künstliche Färbung der Butter, auch wenn sie mit unschädlichen Farbstoffen geschieht, ist eine Unsitte und sollte nicht geduldet werden.[2] Dort, wo die Färbung allgemein gebräuchlich und mit Wissen

[1] Vergl. R. Sendtner, Forschungsber. 1895. **2**, 339. — E. Meißl, Chem. Rundsch. 1897, 127; Hilgers Vierteljahrsschr. 1897. **12**, 27. — K. Farnsteiner u. W. Karsch, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898, **1**, 16. — [2] In den Vereinigten Staaten wird jede gefärbte Butter als Kunstbutter behandelt.

der Käufer geschieht (Norddeutschland), wird man nicht gegen dieselbe einschreiten können, weil das Täuschungsmoment fehlt. Als Fälschung ist jedoch die künstliche Färbung, auch mit unschädlichen Farben, dort anzusehen, wo z. B. garantiert frische Grasbutter durch alte, künstlich gefärbte Winterbutter ersetzt wurde, ferner dort, wo man ungefärbte Butter vorzieht (Süddeutschland), eine gefärbte Butter also nicht wünscht und in der mehr oder weniger gelben Farbe der Butter ein Kennzeichen ihrer Güte erblickt. Die Verwendung schädlicher Farbstoffe ist selbstverständlich unzulässig.

e) Der Säuregrad feiner Tafel-(Streich-)butter hält sich unter 5°. Butter mit einem höheren Säuregrade ist nicht immer verdorben, doch pflegt in den meisten Fällen eine saure Butter auch ranzig, mit Schimmelpilzen behaftet u. s. w., somit verdorben zu sein.

Bei Kochbutter mag, soweit dieselbe im übrigen normal, d. h. nicht ranzig oder sonst verdorben ist, ein höherer Säuregrad gestattet werden, weil bei deren Verarbeitung beim Kochen und Braten ein Teil der freien Säure (nach K. Farnsteiner $^1/_5$) verloren geht, doch sollte der Säuregrad der Kochbutter 10° nicht übersteigen.

Als verdorben zu beanstanden ist talgige, ranzige, grabelnde, verschimmelte, ölige, bittere, wie überhaupt Butter, welche ekelerregendes Aussehen, ekelhaften Geschmack oder Geruch besitzt.

Margarine.

Margarine im Sinne des Reichsgesetzes vom 15. Juni 1897 sind diejenigen, der Milchbutter oder dem Butterschmalze ähnlichen Zubereitungen, deren Fettgehalt nicht ausschließlich der Milch entstammt.

Die **Herstellung** der Margarine nach dem Verfahren des Erfinders Mège-Mouriès (1872) geschah wie folgt:

Bestes, frisches Rindsfett (Nierenfett) wurde zunächst, um das einhüllende Bindegewebe zu zerreißen, zwischen gezahnten Walzen zerkleinert, die zerkleinerte Masse dann in Bottichen unter Zusatz von 300 kg Wasser, 1 kg Pottasche und zwei zerkleinerten Schweins- oder Schafsmägen auf je 1000 kg mittels Wasserdampf auf 45° C. erwärmt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Darauf wurde das an der Oberfläche abgeschiedene Fett unter Benutzung eines Siebes in ein zweites Gefäß abgelassen, in dem es nach Zusatz von 2% Kochsalz bei 45° C. bis zur erfolgten Klärung verblieb, um nun in Eisenblechgefäße von ca. 25 Liter Inhalt gefüllt und in ca 25° C. warmen Räumen 24 Stdn. sich selbst überlassen zu bleiben. Während dieser Zeit scheidet sich aus der flüssigen Masse der schwerer schmelzbare Teil des Rinderfettes, das Stearin und Palmitin, zum Teil aus, während der leichter schmelzbare Teil, das Olein, flüssig bleibt und eine gewisse Menge Palmitin und Stearin in Lösung hält.

Aus dieser halbflüssigen, öligen und mit körnigen Fettkristallen durchsetzten Masse wurden mittels geeigneter Vorrichtungen Tafeln von $^3/_4$—1 cm Dicke geformt, die, in starke Leinwandtücher eingehüllt, je auf eine Eisenplatte gelegt und mit einer gleichen Platte bedeckt wurde. Eine größere Anzahl solcher Fetttafeln wurden dann der Wirkung einer hydraulischen Presse ausgesetzt, die sich in dem geheizten Kristallisierraume befand, sodaß das Fett auch in der

Presse einer Temperatur von ca. 25° ausgesetzt wurde. Auf diese Weise wurden aus 100 Tln. des ausgeschmolzenen Fettes, „premier jus", 40—50 Tle. fester Rückstand, Preßtalg, mit dem Schmelzpunkte 40—50° C. und 50—60 Tle. Oleomargarin mit dem Schmelzpunkt 20—22° C. gewonnen.

Die Preßrückstände dienten für die Kerzenfabrikation oder mit Pflanzenölen gemischt zur Herstellung von Speisefetten und sog. amerikanischem Schweinefett. Das nochmals mit Wasser gewaschene Oleomargarin diente zur Bereitung der künstlichen Butter, der Margarine: 50 kg Oleomargarin wurden mit 25 kg Milch und 25 kg Wasser, in dem 100 g Milchdrüse extrahiert waren, und etwas Orleanfarbstoff gemischt, in einem Butterfasse bei 20° C. zur Erzielung einer Emulsion kräftig geschlagen, die gewonnene Emulsion abgekühlt und wie Rahm weiter verbuttert.

Seit Mitte der 80er Jahre hat die Darstellung der Margarine eine erhebliche Veränderung erfahren. In der Hauptsache wird zwar nach dem alten Verfahren gearbeitet, aber es gelangt wesentlich anderes Rohmaterial zur Verarbeitung und, was das Bedenklichste ist, Material von zweifelhafter Herkunft, größtenteils aus dem Auslande bezogen.

Als Ersatz für das früher allein verwendete, aus tadellosem Rohmaterial stammende, Oleomargarin, bezw. als Zusätze kommen jetzt vorwiegend in Betracht:

1. Neutral lard (Neutralschmalz), gereinigtes Schweineschmalz;
2. Baumwollsamenöl (Kottonöl) oder der feste Anteil desselben, das Baumwollsamenstearin oder Kottonstearin;
3. Sesamöl;
4. Erdnußöl (Arachisöl);
5. seltener Palmkernöl, Palmöl, Kokosöl und dergl. Fette.

Vielfach wird die Herstellung des Oleomargarins aus Talg vollständig umgangen und letzterer nur mit entsprechenden Zusätzen von flüssigen Ölen direkt zur Herstellung der Margarine verwendet.

Siehe noch: F. Wallenstein, Chem. Rev. Fett- u. Harzind. 1901. **8**, 61. 82. 112. (Margarine, welche bräunt und schäumt).

Eigenschaften und Zusammensetzung. Die Margarine unterscheidet sich in der Farbe und Konsistenz fast gar nicht, im Geschmack nur wenig von Kuhbutter. Ihr Gehalt an Wasser, Fett, Salzen u. s. w. ist im allgemeinen der der Kuhbutter; dagegen unterscheidet sich das Fett der Margarine von dem Butterfett unter anderem wesentlich dadurch, daß ihm der hohe Gehalt des Butterfettes an löslichen, flüchtigen Fettsäuren fehlt; daher auch beim Verseifen des Margarinefettes der charakteristische Geruch der flüchtigen Fettsäuren des Butterfettes nicht wahrzunehmen ist.

Die Veränderungen, welche die Margarine durch mangelhafte Zubereitung, Aufbewahrung u. s. w. erleiden kann, sind denen der Butter und des Butterschmalzes ähnlich.

Über verschimmelte Margarine berichtet G. Amthor, Chem.-Ztg. 1899. **22**, 741. Über das Vorkommen von Tuberkelbazillen in der Margarine siehe A. Morgenroth, Hyg. Rundsch. 1899. **9**, 481. 1121. — Lydia Rabinowitsch, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 801.

Die **Verdaulichkeit** der Margarine ist derjenigen der Naturbutter ziemlich gleich.

Vergl.: A. Jolles, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Math. Naturw. Cl. Bd. 103. Abt. II. März 1894. Wien. — Ad. Mayer, Landw. Versuchsstat. 1883. **29**, 215. — R. Kayser, Ztschr. öffentl. Chem. 1899. **5**, 101. — H. Lührig, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 484. 769.

Die **Verfälschungen** der Margarine können bestehen in:

1. Verwendung von Fett, das von Tieren stammt, die mit infektiösen oder toxischen Krankheiten behaftet waren. (Milzbrand, Rauschbrand, Schweineseuche u. s. w.) Die Krankheitskeime, die in solchen Fetten enthalten sind, werden bei der niedrigen Temperatur, die zur Margarinegewinnung erforderlich ist, nicht zerstört.

Vergl. E. Sell, Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amte 1886. **1**, 404; ferner A. Scala, u. G. Alessi, Atti. d. reale accad. med. di Roma 1891; Ztschr. f. Nahr.-Unters. u. Hyg. 1892, 24; Hilger, Vierteljahrsschr. 1892. **7**, 24.

2. Anwendung von verdorbenen Fetten; (Fette von Abdeckereien, Seifensiedereien).

3. Beimengung fremder Körper (Talk oder kieselsaure Magnesia, Bleikarbonat u. s. w.)

4. Ein die gesetzlichen Bestimmungen überschreitender Gehalt an Kuhbutter.

5. Zusatz von Konservierungsmitteln.

Chemische Untersuchung von Margarine und Margarineschmalz.

Diese wird ausgeführt, wie die der Butter und nach den daselbst zusammengestellten amtlich vorgeschriebenen Methoden. Außerdem ist noch folgende Prüfung vorzunehmen.

Schätzung des Sesamölgehaltes der Margarine.

„0,5 ccm des geschmolzenen, klar filtrierten Margarinefettes werden mit 9,5 ccm Baumwollsamenöl, das, nach dem bei Butter S. 211 beschriebenen Verfahren geprüft, mit Furfurol und Salzsäure keine Rotfärbung gibt, vermischt. Man prüft die Mischung nach dem daselbst angegebenen Verfahren auf Sesamöl. Hat die Margarine den vorgeschriebenen Gehalt an Sesamöl von der vorgeschriebenen Beschaffenheit, so muß die Sesamölreaktion noch deutlich eintreten."

Über den Nachweis von Eigelb und von Rohrzucker in Margarine siehe Mecke, Ztschr. öffentl. Chem. 1899. **5**, 231. 496. —

Beurteilung der Margarine.

Die Anhaltspunkte für die Beurteilung der Butter gelten mit Ausnahme derer für den Nachweis fremder Fette in der Butter sinngemäß auch für die Margarine.

Die Verfälschungen sub 1 können nur durch eine strenge Kontrolle der Margarinefabriken verhindert werden.

Der Nachweis der Verwendung von verdorbenen Fetten, welche durch künstliche Manipulationen (Bleichen mit Salpeter- oder Schwefelsäure) geruch- und farblos gemacht wurden, ist nicht immer mit Sicherheit zu liefern.

Da nach § 3 des Gesetzes vom 15. Juni 1897 ein Zusatz von 100 Gewichtsteilen Milch oder einer dementsprechenden Menge Rahm auf 100 Gewichtsteile der nicht der Milch entstammenden Fette, also

ein Gehalt an rund 4% Milchfett — die Milch wird in der Praxis kaum mehr als 4% Fett enthalten — mit einer Meißlschen Zahl von 1.00—1.50 ccm gestattet ist, das Margarinefett etwa eine Meißlsche Zahl von 1 liefert, so müssen Meißlsche Zahlen bis zu 3 für Margarine unbeanstandet gelassen werden.

Höhere Zahlen brauchen indes nicht durch einen die erlaubte Grenze überschreitenden Zusatz von Butterfett bedingt zu sein, sondern können auch durch Beimischung von Palmkern- oder Kokosfett verursacht sein, welche Meißlsche Zahlen von 4—5 bezw. 7—8 haben. Diese Zusätze lassen sich an der niedrigen Jod- und hohen Verseifungszahl nachweisen. Vergl. R. Sendtner, Forschungsber. 1895. **2**, 116.

Zusätze von Konservierungsmitteln sind verboten. Vergl. Fleischbeschaugesetz S. 102.

Verdorbene, verschimmelte, wie überhaupt Margarine mit ekelerregendem Aussehen, ekelhaftem Geschmack oder Geruch ist zu beanstanden.

Anhang.

Sana ist ein Butterersatzmittel, in welchem die Milch durch eine wäßrige Lösung von Emulsin (Synaptase) oder durch die Emulsin enthaltende Mandelmilch (vegetabilische Milch) ersetzt ist. Über ihre Herstellung, Verdaulichkeit u. s. w. siehe H. Lührig, Milchzeitung 1900. **29**, 722. 758. 787. — Auch in der Sana wurden Tuberkelbazillen nachgewiesen. L. Rabinowitsch, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 801.

Schweinefett

(Schweineschmalz, Schmalz, Schmeer).

Schweinefett ist das aus dem Rohfett des Schweines durch Ausschmelzen gewonnene und von den Rückständen (Grieben) befreite Produkt. Das Rohfett ist teils im Unterhautbindegewebe, teils in der Nähe der Nieren und des Darmnetzes abgelagert. Behufs Gewinnung des Fettes muß die Membran, welche das Rohfett einschließt, zerrissen und das Fett nach dem Zerkleinern vorsichtig ausgeschmolzen werden. Unsere einheimischen Metzger verwenden vorwiegend das Nierenfett (Blumen, Flohmen, Flaumen, Schmeer, Linsen) sowie das Darmfett (Gekröse), seltener das Rückenfett (Speck) oder das Fett von anderen Körperteilen des Tieres.

In den Vereinigten Staaten von Amerika liegt die Schmalzerzeugung fast ganz in den Händen großer Schlacht- und Packhäuser (packing houses); hier wird vielfach das ganze Schwein auf Fett verarbeitet; von Amerika wird namentlich das Dampfschmalz oder Rohschmalz

(steam lard) eingeführt, das in eisernen Kesseln unter Druck durch unmittelbare Einwirkung von Dampf auf das Fett gewonnen wird.[1]

Das „Raffinieren" des Schmalzes besteht darin, daß das geschmolzene Rohschmalz bei 10—15° C. zur Kristallisation aufgestellt und dann im Winter bei 7—13, im Sommer bei 13—18° C. (wie der premier jus bei der Herstellung des Oleomargarins) ausgepreßt wird, wobei Schmalzöl, lard oil, abfließt und lard stearine zurückbleibt, welch letzteres mit gewöhnlichem Dampfschmalz soweit vermischt wird, daß die Mischung eine genügende Konsistenz erhält (refined lard).

Das Schweinefett besteht, wie alle tierischen Fette (außer Butter) hauptsächlich aus den Glyzeriden der Palmitin-, Stearin- und Ölsäure ($^3/_4$ Tripalmitin und Tristearin, $^1/_4$ Triolein); es enthält außerdem etwa 0.2—0.3 % freie Fettsäuren.

Als **Verfälschungen** des Schweinefettes kommen in Betracht

1. Der Zusatz von fremden Fetten und Ölen (Preßtalg, Rinds- oder Hammeltalg; Baumwollsamenöl und -Stearin (Kottonstearin), Erdnuß-, Sesam-, Palmkern-, Kokosöl u. s. w.);

2. der Zusatz von gewichtsvermehrenden fremden Stoffen außer Fetten (Konserviersalze, Kochsalz u. s. w.), sowie das vereinzelt beobachtete teilweise Verseifen (mit Ätzalkalien oder Kalk) zur Bindung größerer Wassermengen.[2]

Über die in den letzten Jahren allerdings nicht mehr in so grober Weise ausgeführten Fälschungen des amerikanischen Schweinefettes siehe R. Grimshaw, Ztschr. angew. Chem. 1889, 225; nach Journ. of the Franklin Institute **77**, 191. — H. W. Wiley, Schmalz u. dessen Verfälschungen. U. S. Dept. of Agric. Bull. 13. Bd. 4 Tl.; Ztschr. angew. Chem. 1889, 620.

Untersuchung des Schweinefettes.

A. Probeentnahme.

„Die Entnahme der Proben geschieht nach denselben Grundsätzen wie bei der Butter".

B. Ausführung der Untersuchung.

„Bei der Untersuchung des Schweineschmalzes sind die refraktometrische Prüfung, die Bestimmung der Jodzahl und die Prüfungen auf Pflanzenöle stets auszuführen, die übrigen Verfahren nur unter besonderen Umständen".

Die refraktometrische Prüfung kann nur zur Orientierung dienen und hat für sich allein keinen ausschlaggebenden Wert; sie ist durch das Alter, den Säuregrad des Schmalzes beeinflußt. Vergl. E. Späth, Ztschr. analyt. Chem. 1896. **35**, 471.

---

[1] Je nach der Art der Gewinnung und der Art des Fettes werden in Amerika verschiedene Schmalzsorten unterschieden. Siehe hierüber: H. W. Wiley, U. S. Dept. of Agricult. Bull. 13. Bd. 4. Teil; Ztschr. angew. Chem. 1889, 621. — Fleischerztg. 1896. Nr. 7; Ztschr. angew. Chem. 1896, 579. — [2] A. Klinger u. A. Bujard, Ztschr. angew. Chem. 1892, 69.

1. **Bestimmung des Wassers.**

„Die Bestimmung des Wassers ist nur dann erforderlich, wenn beim Schmelzen der Schmalzprobe sich dessen Gegenwart zu erkennen gibt. Sie erfolgt dann in gleicher Weise wie bei der Butter".

2. **Bestimmung der Mineralbestandteile.**

„10 g Schmalz werden geschmolzen und durch ein getrocknetes, dichtes Filter von bekanntem geringem Aschengehalte filtriert. Man entfernt die größte Menge des Fettes von dem Filter durch Waschen mit entwässertem Äther, verascht alsdann das Filter und wägt die Asche".

3. **Bestimmung des Fettes.**

„Man erhält den Fettgehalt des Schmalzes, indem man die Werte für den Gehalt an Wasser und Mineralbestandteilen von 100 abzieht".

4. **Untersuchung des klar filtrierten Schmalzes.**

„a) Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes. Vergl. S. 197.

b) Bestimmung des Brechungsvermögens. Vergl. S. 198.

c) Bestimmung der freien Fettsäuren (des Säuregrades). Vergl. S. 202.

d) Bestimmung der flüchtigen, in Wasser löslichen Fettsäuren (der Reichert-Meißlschen Zahl). Vergl. S. 203.

e) Bestimmung der Verseifungszahl (der Köttstorferschen Zahl). Vergl. S. 205.

f) Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren (der Hehnerschen Zahl). Vergl. S. 207.

g) Bestimmung der Jodzahl nach von Hübl. Vergl. S. 207.

h) Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile. Vergl. S. 210.

i) Nachweis von Sesamöl. Vergl. S. 211.

Diese Bestimmungen erfolgen in derselben Weise wie bei dem Butterfette mit folgenden Abweichungen:

1. Will man sich bei der Bestimmung des Brechungsvermögens eines besonders eingerichteten Thermometers bedienen, so muß es ein solches sein, das auch für Schweineschmalz bestimmt ist und eine dementsprechende Einteilung besitzt.

2. Bei dem Nachweise des Sesamöls ist auf Teerfarbstoffe keine Rücksicht zu nehmen".

k) Nachweis von Baumwollsamenöl. Reaktion von E. Bechi.[1] Erforderliche Lösungen.

„1. 1 g Silbernitrat wird in 200 g reinem Alkohol von 98 Vol.-% gelöst und die Lösung mit 0.1 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1.153 und 40 g Äther versetzt; die schwach saure Mischung wird filtriert.

[1] Chem. Ztg. 1887. **11**, 1328; vergl. G. de Negri und G. Fabris, Ztschr. anal. Chem. 1894. **33**, 561.

2. Man mischt 100 g reinen Amylalkohol (Siedepunkt 130—132° C.) und 15 g Rapsöl.

Zunächst hat man sich davon zu überzeugen, daß beim Erhitzen einer Mischung der beiden Reagentien keine Reduktion des Silbernitrats eintritt, indem man 1 ccm der Silbernitratlösung und 10 ccm der Amylalkohol-Rapsölmischung miteinander mischt, gut durchschüttelt und an einem gegen die Einwirkung des Tageslichtes geschützten Orte $^1/_4$ Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt. Hierbei darf nicht die geringste Bräunung oder Schwärzung eintreten, wenn die Reagentien brauchbar sein sollen.

Ist die Brauchbarkeit der Reagentien erwiesen, so bringt man 5 ccm geschmolzenes und klar filtriertes Schmalz in ein dünnwandiges Kölbchen, fügt 10 ccm absoluten Alkohol hinzu, erwärmt die Mischung im Wasserbade bis zur Lösung, gibt dann 10 ccm der Amylalkohol-Rapsölmischung und 1 ccm der Silbernitratlösung zu, schüttelt das Ganze gut durch, hängt das Kölbchen an einem vor der Einwirkung des Tageslichtes möglichst geschützten Orte ins kochende Wasserbad und beläßt es genau $^1/_4$ Stunde darin.

Bei Gegenwart von Baumwollsamenöl tritt eine Reduktion des Silbernitrates ein, wobei die Mischung eine tiefbraune bis schwarze Färbung annimmt".

l) Prüfung mit Salpetersäure auf Baumwollsamenöl.

Nach Benedikt und Lewkowitsch[1] bringt Salpetersäure vom spec. Gew. 1.375 mit dem gleichen Volumen Fett geschüttelt in kottonölhaltigen Gemischen eine kaffeebraune Färbung hervor. Es empfiehlt sich, die Probe nach dem Schütteln mit Salpetersäure 24 Stunden stehen zu lassen.

m) Nachweis von Pflanzenölen im Schmalz mit Phosphormolybdänsäure (Reaktion nach P. Welmans).[2]

„1 g des geschmolzenen und klar filtrierten Schmalzes löst man in einem dickwandigen, mit Stöpsel verschließbaren Probierröhrchen in 5 ccm Chloroform, setzt 2 ccm einer frisch bereiteten Lösung von Phosphormolybdänsäure oder phosphormolybdänsaurem Natron und einige Tropfen Salpetersäure zu und schüttelt kräftig durch. Bei Abwesenheit von fetten Ölen bleibt das Gemisch gelb, bei deren Anwesenheit jedoch tritt eine Reduktion ein: die Mischung nimmt eine grünliche, bei bedeutenden Zusätzen eine smaragdgrüne Färbung an.

Durch Vergleich mit reinem Schmalz läßt sich der Unterschied zwischen gelb und grün leichter beobachten. Läßt man einige Minuten stehen, so scheidet sich die Flüssigkeit in zwei Schichten; die untere (Chloroform) erscheint wasserhell, während die obere grün gefärbt ist.

---

[1] Benedikt u. Lewkowitsch, Chemical analysis of oils, fats and waxes. — [2] Pharm. Ztg. 1891. **36**, 789; 1892. **37**, 7.

Man vermeide niedere Temperaturen, damit sich das Fett nicht in festem Zustande wieder abscheidet.

Macht man die saure Mischung mit Ammoniak alkalisch, so geht die grüne Farbe in blau über, dessen Intensität der vorigen Grünfärbung entspricht. Ein nur schwach blauer Schimmer ist unberücksichtigt zu lassen".

n) Nachweis von Baumwollsamenöl nach Halphen.[1]

Gleiche Volumina (etwa 10 g) geschmolzenes und filtriertes Fett, Amylalkohol und 1 % Schwefel enthaltender Schwefelkohlenstoff werden in einem Kolben, der mit einem etwa 1 m langem Kühlrohr versehen ist, im siedenden Kochsalzbade oder im gewöhnlichen Wasserbade erhitzt.

Je nach der Menge des anwesenden Baumwollsamenöls tritt früher (10 Minuten) oder später (1—$1^1/_2$ Stunde) Rotfärbung der Mischung ein.

o) Nachweis von Erdnußöl nach A. Rénard.[2]

Derselbe wird geführt durch Isolierung der in dem Erdnußöl vorhandenen Arachinsäure, welche durch einen hohen Schmelzpunkt (75° C.) charakterisiert ist.

Das fragliche Fett wird verseift, aus der Seife die Fettsäuren abgeschieden, und durch fraktionirte Krystallisation aus heißem Alkohol wird die Arachinsäure, welche sich zuerst ausscheidet, isoliert und auf ihren Schmelzpunkt geprüft. Näheres siehe R. Benedikt und F. Ulzer, Analyse der Fette 1897, 479.

p) Nachweis von Phytosterin in Schmalz, nach E. Salkowsky.[3]

Die vegetabilischen Öle, mit Ausnahme des Olivenöls enthalten Phytosterin, von animalischen Fetten enthält nur das Butterfett diese Substanz.

„Zu 50 g Fett setzt man in einem Kolben 20 g Kaliumhydroxyd, ebensoviel Wasser und, wenn sich das Kaliumhydroxyd gelöst hat, 50 ccm Alkohol (von 70 Vol.-%); man erwärmt solange auf dem Wasserbade, bis Verseifung eingetreten ist, verdünnt die Seifenlösung mit Wasser auf 1000—1200 ccm und schüttelt sie in einem großen Scheidetrichter mit 500 ccm Äther durch. Der Äther wird nach dem Absetzen, das durch Zusatz von etwas Alkohol gefördert werden kann, von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt, wenn nötig, durch ein trockenes Filter filtriert, verdunstet, der Rückstand, welcher stets noch etwas unverseiftes Fett enthält, nochmals mit alkoholischer Kalilauge erwärmt und die wäßrige Lösung wiederum mit wenig Äther geschüttelt. Nachdem die alkalische Lösung aus dem Scheidetrichter abgelassen ist, wird der Äther zur Entfernung von aufgenommener Seife mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, der Äther abdestilliert, der Rückstand in heißem Alkohol

[1] Journ. Pharm. Chim. 1897. **6**, 390; Chem. Ctrlbl. 1897. II, 1161. — [2] Ztschr. anal. Chem. 1873. **12**, 231; J. Herz, Rep. anal. Ch. 1886. **6**, 604; G. de Negri u. G. Fabris, Ztschr. anal. Chem. 1894. **33**, 553; H. Kreis, Chem.-Ztg. 1895. **19**, 451. — [3] Ztschr. anal. Chem. 1887. **26**, 557.

gelöst, letzterer bis auf 1—2 ccm verdunstet und die beim Erkalten sich bildende Kristallmasse auf einer porösen Tonplatte ausgebreitet. Nach dem Trocknen bestimmt man ihren Schmelzpunkt (siehe bei „Butter" S. 197).

Das Phytosterin der Pflanzenfette schmilzt bei 133—136° C., das sich sonst ähnlich verhaltende Cholesterin, das sich in tierischen Fetten findet, schmilzt bei 146—147° C."

Nach A. Forster und Richelmann[1] kann die zu verseifende Menge an Phytosterin bezw. Cholesterin angereichert werden, wenn man 50 g Fett zweimal mit je 75 ccm 95—96 proz. Alkohol am Rückflußkühler unter häufigem Schütteln je 5 Minuten lang kocht, das Fett durch rasches Abkühlen ausscheidet, den überstehenden Alkohol abfiltriert, das alkoholische Filtrat mit 15 ccm 50 proz. Natronlauge versetzt, am Rückflußkühler verseift und die Seife nach Entfernung des Alkohols mit Äther auszieht.

In Chloroform gelöstes Phytosterin gibt mit Schwefelsäure eine blaurote, Cholesterin eine kirschrote Färbung.

Nach A. Bömer[2] werden zur Gewinnung des Phytosterins bezw. Cholesterins aus Fetten 50 g Fett in einem Erlenmeyerschen Kolben von etwa 1 Liter Inhalt auf dem Wasserbade geschmolzen und mit 100 ccm alkoholischer Kalilauge (200 g KOH in 1 Liter 70%igem Alkohol) auf dem kochenden Wasserbade am Rückflußkühler verseift, wobei man anfangs häufig und kräftig umschüttelt, bis der Kolbeninhalt klar geworden ist, und dann noch $^1/_2$—1 Stunde die Seife unter zeitweiligem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt.

Die Seifenlösung wird noch warm in einen Schütteltrichter von 1—$1^1/_2$ Liter Inhalt gegeben und die Seifenreste mit 200 ccm Wasser aus dem Kolben in den Scheidetrichter nachgespült. Nach genügender Abkühlung setzt man 500 ccm Äther hinzu, schüttelt den Inhalt $^1/_2$ bis 1 Min. kräftig durch, läßt die Schichten sich absetzen und trennt sie in üblicher Weise. Das Ausschütteln wird noch zwei- oder dreimal mit 200—250 ccm Äther wiederholt, die ätherischen Auszüge zur Entfernung geringer Wassermengen filtriert und der Äther abdestilliert. In dem Destillationskolben bleiben in der Regel geringe Mengen Alkohol zurück, aus dem sich bei langsamem Erkalten bereits Cholesterin- bezw. Phytosterinkristalle abscheiden. Diesen Alkohol verjagt man durch Eintauchen des Kolbens in das kochende Wasserbad und Einblasen von Luft. Den Rückstand verseift man zur Entfernung etwa noch vorhandenen unverseiften Fettes mit 10 ccm obiger Kalilauge 5—10 Min. am Rückflußkühler, gibt den Kolbeninhalt wie oben in einen Scheidetrichter (unter Nachspülen mit 20 ccm Wasser) und schüttelt mit 80 bis 100 ccm Äther aus. Wenn sich die Ätherlösung abgesetzt hat, läßt man die untenstehende wäßrig-alkoholische Schicht abfließen und wäscht die Ätherlösung 2—3 mal mit 5—10 ccm Wasser. Nach dem Ablaufen des letzten Waschwassers filtriert man den Äther in ein kleines Becher-

[1] Ztschr. öffentl. Chem. 1896. **2**, 10. — [2] Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 21. 81. 532; 1899. **2**, 46.

glas und dunstet denselben ab. Aus dem Rückstand wird das Phytosterin bezw. Cholesterin durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol rein dargestellt. Über die Kristallformen des Cholesterins und des Phytosterins siehe A. Bömer l. c.

Nach F. Wirthle[1] genügt es meist, 25 g Fett zu verarbeiten; er findet einen etwas größeren Wasserzusatz zur alkoholischen Seifenlösung vorteilhafter (130 ccm Wasser statt 100 ccm bei Anwendung von 25 g).

Vergl. auch E. v. Raumer, Ztschr. angew. Chem. 1898, 555; H. Kreis u. O. Wolf, Chem.-Ztg. 1898. **22**, 805; C. Virchow, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 559. (Phytosterin geht aus phytosterinhaltiger Nahrung [Baumwollsamenöl u. s. w.] nicht in das tierische Fett über).

Über die Böhmersche Phytosterinacetatprobe siehe Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 1070.

Zum Nachweise von vegetabilischen Ölen in tierischen Fetten kann ferner noch dienen die Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren nach dem Verfahren von J. Muter und L. de Koningh[2] unter Berücksichtigung der Arbeit von F. Wallenstein und H. Fink[3]. Vgl. A. Bömer, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 534; ferner R. Benedikt und F. Ulzer, l. c. 169. —

q) Mikroskopische Prüfung.[4]

1—2 g des geschmolzenen Fettes werden in einem Reagensrohr in 10 ccm Äther gelöst; das Rohr wird mit einem Wattepfropf verschlossen und die Lösung an kühlem Orte der Kristallisation überlassen. Sobald der Boden des Glases, aber nur dieser, mit Kristallen bedeckt ist, wird die überstehende Flüssigkeit, die noch ganz klar sein muß, vorsichtig abgegossen und an deren Stelle einige Kubikzentimeter farbloses Arachis- oder Kottonöl gegeben. Haben sich die Kristalle mit Öl umhüllt, so fischt man mittels einer Platinöse eine Kristalldruse heraus und bringt sie mit Öl auf einen Objektträger, drückt mit einem Deckgläschen vorsichtig auseinander und beobachtet bei 300facher Vergrößerung.

Das aus dem Äther zuerst Herauskristallisierende besteht bei Gegenwart von Rindstalg fast nur aus Kristallen von Rindstearin; Hammeltalg kristallisirt nicht so schön aus; von letzterem ist erst ein Zusatz von 15 %, von ersterem ein Zusatz von 5 % nachweisbar. Rindsstearin bildet große Büschel, die von einem Punkte ausgehend sich verbreitern, teils gerade, teils gebogen sind und aus vielen einzelnen Nadeln bestehen.

Schweinestearin bildet keine Nadeln, sondern wohl ausgebildete Platten, die auch von einem Knotenpunkte ausgehend, am Ende schräg abgeschnitten erscheinen.

---

[1] Chem.-Ztg. 1899. **23**, 250. — [2] Analyst 1889. **14**, 61. — [3] Chem.-Ztg. 1894. **18**, 1189. — [4] Belfield, Rep. anal. Chem. 1883. **3**, 383; A. Goske, Chem.-Ztg. 1892. **16**, 1597 u. 1895. **19**, 1043; C. A. Neufeld, Arch. f. Hyg. 1893. **17**, 542.

Beurteilung.[1]

Speisefette, welche als „Schweinefett" oder „Schmalz" feilgehalten und verkauft werden, müssen frei von jedem fremden Zusatz sein.

Für Gemische von Schweinefett mit anderen Fetten tierischen und pflanzlichen Ursprungs ist allein die Bezeichnung „Speisefett" oder eine andere, welche die Zusammensetzung erkennen läßt, zulässig.

Für die Beurteilung der Reinheit eines Schweinefettes dienen folgende Anhaltspunkte.

1. Für den Nachweis der Verfälschungen gibt meist die Hüblsche Jodzahl im Verein mit den qualitativen Vorproben die wertvollsten Anhaltspunkte.

Hierbei ist folgendes zu beachten:

Die Jodzahlen für Schweinefett, soweit es überhaupt als Speisefett in Betracht kommt, können zwischen 46 und 64 schwanken.

Wenn auch der eine oder andere Forscher, wie H. W. Wiley[2] für das Fett der Füße und des Kopfes erheblich höhere Jodzahlen gefunden haben, so sind diese vom Nahrungsmittelchemiker deshalb außer acht zu lassen, weil diese Fette wegen ihrer geringen Menge in Wirklichkeit zur Herstellung des Schweinefettes als Speisefett keine Verwendung finden.

Die Jodzahlen des Fettes vom Bauch (Wamme, Schmer) und vom Darm (Gekröse) des Schweines, welche vorzugsweise zur Schweinefettbereitung Verwendung finden, schwanken von 46.4—62.9[3]; jene vom Rückenspeck erheben sich nach E. Späth bis 63.6 und nach E. Dieterich bis 66.0.

Bezüglich der letzteren darf man nicht unberücksichtigt lassen, daß der Rückenspeck nur in seltenen Fällen mit zur Herstellung des als Speisefett im Handel vorkommenden Schweinefettes Verwendung findet. Wenn man also in Betracht zieht, daß hierfür nur Mischungen des Fettes der zuletzt besprochenen drei Fettpartien in Frage kommen, dann ist die Jodzahl 64 als oberste Grenze gerechtfertigt.

Da die Jodzahlen des Baumwollsamenöls, das erfahrungsgemäß namentlich in Amerika zumeist als Fälschungsmittel benutzt wird, weit höher liegen (102—108.5), so läßt sich, wofern nur dieses oder ein anderes Öl (Sesam-, Arachisöl) mit ähnlich hoher Jodzahl Verwendung fand, der Nachweis mittels der v. Hüblschen Methode leicht erbringen, um so leichter, als dann in der Regel die geschilderten, qualitativen Reaktionen die fremden Zusätze stark markieren.

Doch begegnet man einer derartigen, verhältnismäßig rohen Fälschung allmählich seltener; viel häufiger sind kombinierte Fälschungen, indem

[1] Nach d. Vereinbarungen f. d. Deutsche Reich. — [2] Ztschr. anal. Chem. 1891. **30**, 510. — [3] E. Dieterich, Helfenb. Annal. 1887, 8; 1888, 40; C. Amthor und J. Zink, Ztschr. anal. Chem. 1892. **31**, 534; E. Späth, Ztschr. angew. Chem. 1893, 133; C. A. Neufeld, Arch. f. Hyg. 1893, 452.

die hohe Jodzahl der Öle durch den Zusatz solcher Fettbestandteile, deren Jodzahlen noch unter denen des reinen Schweinefettes bleiben, geschickt verdeckt wird (Stearin des Rinds- und des Hammeltalges).

In solchen Fällen ist oft der Nachweis einer Fälschung sehr erschwert, namentlich dann, wenn das fette Öl (Baumwollsamenöl, Sesam-, Arachisöl) behufs Entsäuerung oder Entfärbung chemischen Reagentien oder höheren Temperaturen unterworfen wurde. Dann versagen nämlich sowohl die Bechische, wie die Welmanssche Reaktion.[1]

Es ist somit unter Umständen eine normale Jodzahl und das Ausbleiben einer Reduktion von Silberlösung oder Phosphormolybdänsäure noch kein Beweis für die absolute Echtheit eines Schweinefettes.

In derartigen Fällen können die Prüfung auf Phytosterin nach E. Salkowsky oder A. Bömer und die Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren unter Umständen Aufschluß über eine vorliegende Fälschung geben.

2. Bezüglich des Nachweises von Talg im Schweinefett ist folgendes zu bemerken:

Als unterste Grenze ist für Schweinefett nach C. A. Neufeld die Jodzahl 46 anzunehmen. Schweinefette, welche eine unter diesen Wert fallende Jodzahl besitzen, sind als mit Talg verfälscht zu erklären. Rindstalg hat die Jodzahlen 35.6—40.0; Rinderpresstalg geht bis zu 17—20 herab. Es ist hierbei jedoch zu beachten, daß

a) von Einfluß auf die Jodzahl nach C. Amthor und J. Zink[2], sowie Ed. Späth[3] das Alter des Schweinefettes ist, insofern als mit einer Zunahme von freien Fettsäuren eine Abnahme der Jodzahl Hand in Hand geht;

---

[1] Den Reaktionen von Bechi und von Welmans zum Nachweise von Baumwollsamenöl im Schweinefette ist kein großer Wert beizulegen. Das Eintreten der Reaktionen ist kein sicherer Beweis für die Anwesenheit, das Ausbleiben derselben kein sicheres Zeichen für die Abwesenheit von Baumwollsamenöl. Auch reine, ranzig gewordene oder überhitzte oder brenzliche Stoffe enthaltende Fette geben die Reaktionen nach Bechi und Welmans. Andererseits gibt altes, stark erhitztes Baumwollsamenöl oder Öl, durch welches längere Zeit Luft geleitet war, die Bechische Reaktion nicht mehr. Mit der Welmansschen Reaktion sind Kottonölzusätze unter 10—15% nicht mehr sicher nachzuweisen. Vergl. E. Dieterich, Helfenb. Ann. 1890, 2; J. Möllinger, Chem.-Ztg. 1892. **16**, 725; P. Soltsien, Ztschr. öff. Chem. 1899. **5**, 229. 306; 1900. **6**, 187; Wilson, Chem. News. **59**, 53; F. Wallenstein u. H. Fink, Chem.-Ztg. 1894. **18**, 1189; P. Welmans, Ztschr. öff. Chem. 1900. **6**, 127. — Die Halphensche Reaktion übertrifft alle bisher bekannten an Empfindlichkeit; die Färbung ist wochenlang haltbar und tritt noch bei Anwesenheit von 1% Baumwollsamenöl sicher auf. Alter und Ranzigkeit des Fettes, Erhitzen des Öles bis zu Temperaturen, die es für Speisezwecke nicht unbrauchbar machen, verhindern nicht die Reaktion; durch Oxydation des Öles wird die Reaktion abgeschwächt, aber nicht aufgehoben. Vergl. Wauters, Chem.-Ztg. 1899. **23**, 600; P. N. Raikow und N. Tscherweniwanow. das. 1025; P. Soltsien, Ztsch. öff. Chem. 1899. **5**, 106. 135. — [2] Ztschr. analyt. Chem. 1892. **31**, 534. — [3] Forschungsber. 1894. **1**, 344; Ztschr. anal. Chem. 1896. **35**, 471.

b) eine unter 46 sinkende Jodzahl des Schweinefettes auch von einem Gehalt desselben an Kokosöl oder Palmkernöl herrühren kann. Letztere Fette werden an der hohen Verseifungszahl und Reichert-Meißlschen Zahl erkannt.

Über den Nachweis des Talges mittels der Kristallform des Talgstearins vergl. H. W. Wiley, Ztschr. anal. Chem. 1891. **30**, 510; A. Goske, Chem.-Ztg. 1892. **16**, 1560 und 1895. **19**, 1043; P. Soltsien, Pharm. Ztg. 1893. **38**, 634; C. A. Neufeld, Arch. f. Hyg. 1893. **17**, 452; O. Hehner, Chem.-Ztg. 1894. **18**, 367; E. v. Raumer, Ztschr. angew. Chem. 1897, 210, 247.

3. Besondere Beachtung ist auch bei Schweinefett der Verwendung von schlechten, verdorbenen Fetten zu widmen. Ranziges, verdorbenes, mit Pilzvegetationen u. s. w. durchsetztes Schweinefett ist zu beanstanden.

4. Reines Schweinefett enthält nur Spuren von Wasser, Mineralbestandteilen u. s. w.; größere Mengen von Wasser, mineralische Zusätze und organische Füllmittel außer Fett sind als Verfälschungen zu beanstanden.

5. Über das Färben von Fetten sowie den Zusatz von Konservierungsmitteln siehe S. 102.

Sonstige tierische Fette.

Rindsfett.[1]

Das Rindsfett, Rinderfett, Rindstalg, findet teils als solches im Haushalte für Kochzwecke Verwendung (Nierenfett), der größte Teil desselben wird aber noch besonders raffiniert; hiefür wird das Eingeweidefett (Bandelfett), Herzfett, Lungenfett, Stichfett (Fett der Halsteile), Taschenfett (Fett der Genitalgegend) und Netzfett verarbeitet. Durch Ausschmelzen bei 60—65° C. und Abgießen von den Verunreinigungen wird der Talg raffiniert (premier jus); dann läßt man das Fett bei ca. 30° C. kristallisieren und preßt bei dieser Temperatur aus. Der Rückstand (Preßtalg) dient zur Kerzenfabrikation und zur Herstellung künstlicher Speisefette; das abgepreßte Fett (Oleomargarin) wird zur Herstellung der Margarine verwendet.

Ein Zusatz von Hammelstalg zum Rindsfett kann nicht sicher nachgewiesen werden.

Hammeltalg.

Das Fett von Hammeln, Schafen und Ziegen findet als Speisefett wenig Verwendung; es dient hauptsächlich zu technischen Zwecken.

[1] Nach d. Vereinb. f. d. Deutsche Reich.

Pferdefett.

Das gelb bis braungelb gefärbte Pferdefett findet zuweilen als geringwertiges Speisefett und vielfach als Maschinenöl und Lederfett Verwendung.

Analysen von Pferdefett siehe: C. Amthor u. Zink, Ztschr. analyt. Chem. 1892. **31**, 381; W. Kalmann, Chem.-Ztg. 1892. **16**, 922; F. Filsinger, Das. 792.

Gänsefett.

Dasselbe ist durchscheinend, blaßgelb und von körniger Konsistenz; es wird namentlich in jüdischen Haushaltungen vielfach als Speisefett verwendet. Zusätze von Schweinefett zum Gänsefett dürften nicht immer mit Bestimmtheit durch die chemische Analyse nachzuweisen sein.

Über die Unterschiede, welche die verschiedenen Fette bezüglich des spezifischen Gewichtes, Schmelz- und Erstarrungspunktes, der Verseifungszahl, Jodzahl u. s. w. zeigen, siehe die Tabelle S. 340/41.

II. Pflanzliche Nahrungsmittel.

Literatur: W. Behrens: Hülfsbuch zur Ausführung mikroskopischer Untersuchungen, Braunschweig 1883. — Otto Berg: Anatomischer Atlas zur pharmazeutischen Warenkunde, Berlin 1865. — E. Dammer: Lexikon der Verfälschungen, Leipzig 1887. — J. F. Hanausek: Die Nahrungs- und Genußmittel aus dem Pflanzenreiche, Kassel 1884; Lehrbuch der technischen Mikroskopie, Stuttgart 1900. — J. König: Die menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, Berlin 1893. — J. Möller: Mikroskopie der Nahrungs- und Genußmittel aus dem Pflanzenreiche, Berlin 1886. — H. Molisch: Grundriß einer Histochemie der pflanzlichen Genußmittel, Jena 1891. — Arth. Meyer: Die Grundlagen u. die Methoden für die mikroskopische Untersuchung von Pflanzenpulvern, Jena 1901. — A. F. W. Schimper: Anleitung zur mikroskopischen Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, Jena 1900. — A. Tschirch und O. Oesterle: Anatom. Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde, Leipzig 1893. — A. E. Vogl: Die wichtigsten vegetabilischen Nahrungs- und Genußmittel, Wien 1899. — L. Wittmack: Anleitung zur Erkennung organ. u. unorganischer Beimengungen in Roggen- u. Weizenmehl, Leipzig 1884.

1. Getreidefrüchte, Cerealien.

Rohstoffe.[1] Unter den pflanzlichen Nahrungsmitteln nehmen die Körner der Getreidefrüchte, Brotfrüchte, die Cerealien, die erste Stelle ein. Zu diesen rechnet man in erster Linie den Weizen, den Roggen, die Gerste, den Hafer und den Buchweizen, dann den Reis, den Mais und die Hirsearten. Mit Ausnahme des Buchweizens, welcher der Familie der knöterichartigen Pflanzen (Polygoneae) angehört, entstammen die Cerealien der Familie der Gräser (Gramineae).

[1] Nach d. Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 1.

1. Weizen. Triticum vulgare. Man unterscheidet nackte Weizen, bei denen die Körner leicht aus den Spelzen fallen, und bespelzte Weizen, bei denen die Körner mit den Spelzen umhüllt bleiben und die ganze Ähre in die einzelnen Ährchen zerbricht. — Von den nackten Weizen unterscheidet man drei Unterarten, Triticum vulgare im engeren Sinne (auch T. sativum genannt), die am meisten gebaute Art; Triticum turgidum, bauchiger oder sog. englischer Weizen; Triticum durum, Hartweizen, im Süden gebaut. — Der Proteingehalt des Hartweizens ist sehr hoch, oft 18—20%, daher dieser Weizen vorzugsweise zur Fabrikation der Nudeln und Maccaroni geeignet ist. Der Proteingehalt des englischen Weizens beträgt zuweilen nur 6—8%, der des gemeinen Weizens steht in der Mitte.

Von den bespelzten Weizen unterscheidet man ebenfalls drei Unterarten: Triticum spelta, Spelz oder Dinkel, Triticum dicoccum oder amyleum, Zweikorn oder Emmer und Triticum monococcum, Einkorn. Spelz und Emmer werden in Süddeutschland viel gebaut.

Grünkern ist ein durch Dörren und Schälen unreifer Spelzkörner gewonnenes beliebtes Suppenmaterial.

Beim gewöhnlichen Weizen unterscheidet man noch Sommerweizen und Winterweizen; letzterer ist großkörniger und kleberärmer als ersterer.

Im Großhandel unterscheidet man den gewöhnlichen Weizen meist nach seiner Herkunft als polnischen, pommerschen, russischen u. s. w.

2. Roggen, Secale cereale, wird vorzugsweise in Norddeutschland und als „Winterroggen, Winterkorn" gebaut.

3. Gerste. Man unterscheidet drei Arten: Hordeum hexastichum, sechszeilige, H. testrastichum, vierzeilige und H. distichum, zweizeilige Gerste; die letztere heißt im Handel große, die beiden ersten kleine Gerste. Die größte Bedeutung hat die Gerste als Rohmaterial für die Bierbrauerei.

4. Hafer, Avena sativa; derselbe dient besonders zur Herstellung der Grütze (grob zerkleinerter Hafer) und zur Bereitung von Suppenmehlen. Zu Brot wird Hafermehl in Schottland, Schweden und Norwegen verarbeitet.

5. Reis, Oryza sativa, ein einjähriges Sumpfgras, wird besonders in Ostasien, Westindien, im tropischen Amerika, in Afrika und im südlichen Europa (Italien) gebaut. Die an Kieselsäure reichen Spelzen werden meist im Ursprungslande, die eigentliche Kornschale, das Silberhäutchen, damit der Reis während der Seereise den angenehmen Geschmack nicht verliere, erst bei uns in eigenen Reismühlen entfernt, worauf dann die Körner noch poliert werden (Tafelreis). Vor dem Schälen wird der Bruchreis ausgeschieden. Beim Schälen wird auch der fettreiche Keim entfernt, welcher mit den sonstigen mehligen Abfällen und dem Silberhäutchen das Reisfuttermehl bildet.

6. Mais, Zea Mays (türkischer Weizen, Welschkorn). Im Handel werden nur der gewöhnliche, gemeine Mais und der Pferdezahnmais unterschieden. — Als Verkaufsartikel findet man vorwiegend Maisgries und Maisstärke (Maizena, Maismon, Sirona, Panin), weniger das sehr fette, leicht ranzig werdende Maismehl.

7. Hirse: Die gemeine Hirse, Rispenhirse, Panicum miliaceum; die Kolbenhirse, Panicum italicum und die Mohrenhirse (Dari, Durrha), Sorghum vulgare. — Die Durrha dient besonders im tropischen Afrika als Brotfrucht; die gemeine Hirse wird als Nahrungsmittel in England, Holland, Deutschland, als Grütze in Österreich verwendet.

8. Buchweizen, Haidekorn, Polygonum Fagopyrum wird zu Mehl und Grütze verarbeitet. Gebaut wird er in den Moorgegenden Norddeutschlands, wo er in den eingeäscherten Moorboden gesät wird (Moorrauch), ferner auch im Norden der Vereinigten Staaten und in Kanada. Die Polenta der Italiener, der Sterz der Steiermärker werden aus Buchweizen hergestellt.

Der **anatomische Bau** der Getreidekörner ist bei den einzelnen Körnern im wesentlichen derselbe.

Die äußere Haut, die Fruchtsamenschale besteht aus vier verschiedenen aus verholzter Cellulose bestehenden Schichten: der Epidermis, der Mittelschicht, der Querzellenschicht und der Samenhaut.

An die Samenhaut schließt sich die Kleberschicht,[1] und auf diese folgt der stärkemehlhaltige Kern. In der Nähe des einen Poles befindet sich noch der aus sehr zarten Zellen bestehende, eiweiß- und fettreiche Keim.

Die **Bestandteile der Cerealien** sind: Eiweißsubstanzen (Kleber, Pflanzenalbumin, Nuklein), Fett, Kohlehydrate (Stärkemehl, Gummi und Dextrin, Traubenzucker, Cellulose) und mineralische Salze (besonders Kaliumphosphat).

Die Menge der einzelnen Bestandteile in den verschiedenen Körnerfrüchten ist aus folgender Tabelle ersichtlich:[2]

	Weizen	Roggen	Gerste
Wasser	13.37	13.37	14.05
N-Substanz	12.04	11.52	9.66
Rohfett	1.91	1.84	1.93
N-freie Extraktstoffe	69.07	68.88	66.99
Rohfaser	1.90	2.45	4.95
Asche	1.71	1.94	2.42
Schwankungen einzelner Bestandteile:			
Wasser	—	6.85—18.68	8.70—21.59
N-Substanz	—	7.27—19.71	6.70—15.81
Fett	—	0.21— 3.01	0.80— 3.08
N-freie Extraktstoffe	—	60.68—73.71	59.35—72.14
Holzfaser	—	1.05— 5.10	3.31— 9.63
Asche	—	0.53— 4.18	1.56— 6.50

	Hafer	Mais	Reis[3]	Buchw.
Wasser	12.11	13.35	11.99	14.12
N-Substanz	10.66	9.45	6.48	11.32
Rohfett	4.99	4.29	1.65	2.61
N-freie Extraktstoffe	58.37	69.33	70.07	54.36
Rohfaser	10.58	2.26	6.48	14.32
Asche	3.29	1.29	3.33	2.77

Schwankungen einzelner Bestandteile:

	Hafer	Mais
Wasser	6.21—20.80	4.68—22.20
N-Substanz	6.00—18.84	5.55—14.31
Fett	2.11—10.65	1.73— 8.87
N-freie Extraktivstoffe	48.69—64.63	52.08—74.57
Holzfaser	4.45—20.08	0.76— 7.71
Asche	—	0.82— 3.93

[1] Die Kleberschicht enthält kein Eiweiß oder Kleber. — [2] Nach König, l. c. — [3] Vergl. O. Keller u. M. Nagaoka, Wochenschr. f. Brauerei, 1893, 787.

Die Zusammensetzung der Getreidekörner ist von verschiedenen äußeren Umständen abhängig, so vom Klima, der Jahreswitterung, dem Boden und dessen Düngungszustande, endlich der Beschaffenheit der Körner (ob klein oder groß, ob hart oder weich). Der russische Weizen ist z. B. besonders reich an Stickstoffsubstanzen; harter Weizen und kleine Körner enthalten mehr N-Substanzen, sind aber ärmer an Stärkemehl. Arm an Eiweiß, dagegen reich an Stärkemehl ist der Reis.

Siehe auch: Über die chemische Veränderung des Roggens und Weizens beim Schimmeln und Auswachsen. Von R. Scherpe. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 550.

Nachstehende Tabelle zeigt die Zusammensetzung der Asche verschiedener Cerealien (nach J. König):

	Weizen		Roggen	Gerste
	Winter	Sommer		
K_2O	31.16 %	30.51 %	32.10 %	20.92 %
Na_2O	3.07 „	1.74 „	1.47 „	2.39 „
CaO	3.25 „	2.82 „	2.94 „	2.64 „
MgO	12.06 „	11.96 „	11.22 „	8.83 „
Fe_2O_3	1.28 „	0.51 „	1.24 „	1.19 „
P_2O_5	47.22 „	48.94 „	47.74 „	35.10 „
SO_3	0.39 „	1.32 „	1.28 „	1.80 „
SiO_2	1.96 „	1.46 „	1.37 „	25.91 „
Cl	0.32 „	0.47 „	0.48 „	1.02 „
Schwankungen einzelner Bestandteile:				
Ges. Asche	1.6— 2.5 %		1.6— 3.5 %	1.9— 3.1
K_2O	23.2—41.1 „		27.8—37.5 „	11.4—32.2
CaO	0.9— 8.2 „		1.3— 6.3 „	1.2— 5.6
P_2O_5	39.2—53.7 „		39.9—51.0 „	26.0—46.0

	Hafer	Mais	Reis	Buchweizen
K_2O	17.90 %	29.78 %	17.51 %	23.07 %
Na_2O	1.66 „	1.10 „	5.53 „	6.12 „
CaO	3.60 „	2.17 „	4.00 „	4.42 „
MgO	7.13 „	15.52 „	10.76 „	12.42 „
Fe_2O_3	1.18 „	0.76 „	1.84 „	1.74 „
P_2O_5	25.64 „	45.61 „	40.64 „	48.67 „
SO_3	1.78 „	0.78 „	0.86 „	2.11 „
SiO_2	30.18 „	2.09 „	18.26 „	0.23 „
Cl	0.94 „	0.91 „	0.86 „	1.30 „
Schwankungen einzelner Bestandteile:				
Ges. Asche	2.3— 4.3 %	1.0— 1.7 %	—	—
K_2O	12.6—26.2 „	24.2—38.1 „	—	—
CaO	1.3— 8.4 „	0.6— 3.8 „	—	—
P_2O_5	15.6—35.1 „	37.6—53.7 „	—	—

Krankheiten und Feinde des Getreides. Von **Schmarotzerpilzen** sind hier zu nennen:

1. Tilletia caries, der die Fäule, nasse Fäule, den Pfefferbrand verursachende Pilz (besonders auf Weizen).

2. Ustilago segetum, der Erreger des sog. Staub- oder Flugbrandes; er befällt besonders Roggen, Gerste, Hafer, weniger den Weizen.

3. Claviceps purpurea, dessen Sklerotium als Mutterkorn bezeichnet wird. Das im Mutterkorn enthaltene Ergotin erzeugt die sog. Kriebelkrankheit, den Ergotismus.

Von **niederen Tieren** sind als Feinde des Getreides zu nennen die Larven zweier Käfer und eines Schmetterlings:

1. Die Larve vom Getreidesamenfresser, Sitophilus granarius, der schwarze Kornwurm genannt.

2. Die Larve vom Getreidesamenstecher, Apion frumentarium, als roter Kornwurm bekannt.

3. Die Raupe der Kornmotte, Tinea Granella, welche als weißer Kornwurm bezeichnet wird.

Endlich ist noch zu erwähnen das sog. Weizenälchen, Anguillula tritici, ein Tierchen aus der Ordnung der Nematoden.

Verfälschungen und Verunreinigungen des Getreides.

Verfälschungen des rohen Getreides kommen selten vor, abgesehen vom Vermischen verschiedener (besserer und schlechterer) Sorten der gleichen Art; manchmal ist ein Mischen des Getreides notwendig, z. B. eines kleberreichen und kleberarmen, um ein gutes backfähiges Mehl zu erzielen. Als Verfälschung ist anzusehen das Anfeuchten oder Netzen des Getreides, das Ölen desselben (bei Weizen, Reis[1]), das Färben (bei der Hirse, sog. Goldhirse), das Schwefeln der Gerste.

Die hauptsächlichsten Verunreinigungen des Getreides bilden außer Sand, Staub, Steinen u. s. w. die Samen verschiedener Pflanzen, welche zwischen dem Getreide wachsen und mit diesem geschnitten und gedroschen werden. Dahin gehören Wicken, Erbsen, Bohnen, Taumellolch (Lolium temulentum), Wachtelweizen (Melampyrum arvense), Kornrade (Agrostemma Githago), Ackerwinde (Convolvulus arvensis), Knöterich (Polygonum convolvulus), Flammenauge (Adonis aestivalis), Labkraut (Galium), Klappertopf (Rhinanthus major und minor), wilder Rettig, Mohn u. s. w.

---

[1] Bei Weizen, um das Hektolitergewicht geringer Qualitäten zu erhöhen, da die geölten Körner sich leichter aneinander fügen, somit mehr Körner auf das Hektoliter gehen; bei Reis, um trübe Reissorten durchscheinend und glänzend zu machen; allgemein, um der Ware ein frischeres, besseres Aussehen zu geben und mindere Sorten als bessere verkaufen zu können. Geölte Getreide besitzen oft einen ranzigen Geruch.

Chemische Untersuchung.

1. Der Wassergehalt wird durch Austrocknen der Probe bei 105° C. festgestellt.

2. Nachweis von geöltem Getreide. Übergießen einer Probe mit siedendem Wasser: die Öltröpfchen sammeln sich an der Oberfläche; in solches Wasser gelegte kleine Kampherstücke rotieren nicht. — Schütteln mit Curcuma- oder mit Bronzepulver, das an den geölten Stellen haften bleibt. — Schütteln mit absolutem Alkohol oder Äther und Versetzen des Alkohols oder Äthers mit Wasser: Trübung bei Gegenwart von Öl.

Vergl. E. Vinassa, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1895, 54; G. Morpurgo, das. 201; Himly, das. 387; H. Schelenz, Pharm. Ctrlh. 1895. **36**, 641.

3. Nachweis künstlicher Färbung: Erwärmen mit 50 proz. Alkohol, Filtrieren, Ansäuern des Filtrates mit Weinsäure und Ausfärben von Wolle (Eindampfen). Waschen des Wollfadens mit Wasser und event. weitere Prüfung auf die Natur des Farbstoffes.

Zubereitung. Die Getreidearten werden vor ihrem Gebrauch zuerst zu Mehl vermahlen, wobei gleichzeitig die äußeren, holzigen Hülsen (Kleie) entfernt werden. Bei der Mehlbereitung unterscheidet man im allgemeinen 2 Systeme, das der Gries- oder Hochmüllerei und das der Flachmüllerei. Bei der Hochmüllerei, bei welcher die Mahlsteine anfangs weiter voneinander stehen und allmählich näher zusammengestellt werden, wird das Getreide stufenweise zerkleinert; jeder weiteren Zerkleinerung geht eine sorgfältige Scheidung und Trennung der erhaltenen Produkte durch Siebe und unter Anwendung eines Luftstromes voraus, sodaß die Schalenbestandteile möglichst entfernt werden. Bei der Flachmüllerei sind die Mühlsteine tunlichst nahe zusammengerückt; die Produkte werden durch einfaches Beuteln in Mehl und Kleie getrennt. Bei den neueren Systemen sind die Mahlsteine beseitigt und durch Walzen aus Porzellan oder Stahl ersetzt.

Bei beiden Systemen geht dem eigentlichen Vermahlen — abgesehen von dem Reinigen von den Getreidekörnern beigemengten nicht zugehörigen Substanzen, fremden Samen u. s. w. — das Putzen, Schälen und Spitzen des Getreides voraus: das Putzen bezweckt die Beseitigung des den Körnern anhaftenden Staubes auf trockenem Wege; durch das Schälen sollen die Frucht- und Samenhaut, so weit dies überhaupt möglich ist,[1] abgestreift werden, sodaß nur die Stärkezellmasse und die Kleberschicht zum Vermahlen gelangen; das Spitzen soll die Enden der Körner abstoßen.

Bei der Flachmüllerei erhält man mehr Ausbeute an Mehl, bei der Hochmüllerei ein feineres Mehl und eine größere Anzahl Mehlsorten.

[1] Bei Weizen und Roggen ist ein Entfernen der Schale aus dem Spalt unmöglich; Reis und Hirse lassen sich vollständig, Gerste fast vollständig schälen.

Entsprechend der verschiedenen Verteilung der Nahrungsstoffe in dem Korn und entsprechend dem größeren oder geringeren Widerstand, den die einzelnen Teile des Kornes dem Vermahlen entgegensetzen, sind die verschiedenen Mahlprodukte auch verschieden zusammengesetzt. Die Eiweißstoffe sind zwar durch das ganze Korn verteilt, dennoch in den nach außen liegenden Schichten in größerer Menge vorhanden; die eiweißreicheren Anteile des Kornes sind zäher und lassen sich schwerer vermahlen als der stärkemehlhaltige Kern.

Demnach erfährt der Stickstoff- oder Klebergehalt von den feinsten Mehlsorten bis zu den Brotmehlen eine allmähliche Steigerung; ebenso steigt der Aschen- und Fettgehalt in dem Maße, als die Feinheit des Mehles abnimmt. Die Stärkemenge ist am höchsten in den feinsten Mehlen und sinkt mit der Abnahme des Feinheitsgrades.

Vorstehende Tatsachen werden zur Bestimmung der Feinheit der Mehle verwendet.

Vergl. V. Vedrödi, Ztschr. f. angew. Chem. 1893, 691. — S. Cerkez, das. 1895, 663. — Ed. Späth, Forschungsber. 1896. **3**, 251.

Einige Getreidearten werden entweder nur grob oder gar nicht vermahlen, sondern nur ihrer äußeren Hülle beraubt; es entstehen dann die Graupen oder der Gries (Gerste, Rollgerste) oder die Grütze (Hafer, Buchweizen). Haferflocken, Quäker Oats ist gequetschte Hafergrütze.

Näheres über die Mehlfabrikation siehe: F. Kick, Die Mehlfabrikation. Leipzig 1894. — F. Kreuter, Die österreichische Hochmüllerei. Wien 1884.

2. Hülsenfrüchte, Leguminosen.

Die reifen Samen der Hülsenfrüchte unterscheiden sich in mannigfacher Richtung von den Getreidekörnern. Vor allem sind dieselben durch einen hohen Eiweißgehalt ausgezeichnet. Während der Eiweißgehalt der Getreidekörner sich nur bis ca. 12 % erhebt, steigt derselbe bei den Hülsenfrüchten bis auf 20—25 % und höher. Auch die Art der Eiweißstoffe ist eine verschiedene. Die N-substanz der Getreidekörner besteht vorwiegend aus Kleberproteinstoffen, diejenigen der Hülsenfrüchte aus einem Pflanzenkasein, dem Legumin; neben diesem sind geringe Mengen Albumin vorhanden.[1] Der Gehalt des Fettes an Lecithin ist bei den Hülsenfrüchten ein größerer als bei den Cerealien. E. Schulze und E. Steiger[2] haben den Lecithingehalt verschiedener Samen ermittelt; sie fanden in % der Trockensubstanz für

Lupinen	Sojabohne	Wicke	Bohne	Weizen	Roggen	Gerste
1.59 %	1.64 %	1.22 %	0.81 %	0.65 %	0.57 %	0.74 %

[1] Die Hülsenfrüchte bedienen sich zur Assimilation des Stickstoffes der Vermittlung bestimmter Bakterien. (H. Hellriegel und H. Wilfarth, Untersuchungen über d. Stickstoffnahrung der Gramineen und d. Leguminosen.) — [2] Ztschr. f. physiol. Chem. **13**, 365.

Der Aschengehalt der Leguminosen ist höher als derjenige der Cerealien; die Asche enthält mehr Kali und Kalk, dagegen weniger Phosphorsäure als die Asche der Getreidesamen.

Nach J. König[1] enthalten die gebräuchlichsten Leguminosen im Mittel in Prozenten.

	Feldbohnen	Vitsbohne; Gartenbohne	Erbsen	Linsen
Wasser	13.79	11.24	13.92	12.33
N-Substanz	25.31	23.66	22.15	25.94
Fett	1.68	1.96	1.39	1.93
N-fr. Extr.-st.	48.33	55.60	52.68	52.84
Holzfaser	8.06	3.88	5.68	3.92
Asche	3.13	3.66	2.68	3.04
Schwankungen einzelner Bestandteile:				
Wasser	7.87—17.85	—	6.50—22.12	—
N-Substanz	17.68—31.54	—	18.39—28.35	—
Fett	0.81— 3.29	—	0.64— 5.53	—
N-freie Stoffe	41.25—59.01	—	46.34—59.44	—
Holzfaser	2.87—18.17	—	2.23—10.02	—
Asche	1.73— 4.70	—	1.82— 3.93	—

Die Zusammensetzung der Asche verschiedener Leguminosen ist nach König (l. c.) in Prozenten:

	Feldbohnen	Vitsbohne; Gartenbohne	Erbsen	Linsen
K_2O	41.48	44.01	41.79	34.76
Na_2O	1.06	1.49	0.96	13.50
CaO	4.99	6.38	4.99	6.34
MgO	7.15	7.62	7.96	2.47
Fe_2O_3	0.46	0.32	0.86	2.00
P_2O_5	38.86	35.52	36.43	36.30
SO_3	3.39	4.05	3.49	—
SiO_2	0.65	0.57	0.86	—
Cl	1.78	0.86	1.54	4.63
Schwankungen einzelner Bestandteile:				
Ges. Asche	3.3— 4.3	—	2.36— 4.27	—
K_2O	32.6—47.4	—	35.8 —51.4	—
CaO	2.9— 8.9	—	2.21— 7.9	—
P_2O_5	27.5—45.5	—	29.3 —44.4	—

Über die Ausnutzbarkeit der Leguminosen im Darm liegen 2 Versuche von M. Rubner mit Erbsenbrei vor, bei denen sich ergab, daß die Ausnutzung sich ähnlich stellt wie die von Mais.

[1] J. König, l. c. II, 482 u. f.

Bei Verabreichung einer mittleren Portion konnte das Stickstoffgleichgewicht fast erhalten werden. Auch nach Versuchen von Praussnitz[1] sind die Leguminosen (speziell das Eiweiß derselben) schwerer verdaulich als die Cerealien.

Von großer Bedeutung für die Verdaulichkeit ist übrigens die Art der Zubereitung. Werden die cellulosehaltigen Hüllen mit genossen, so ist die Ausnutzbarkeit nur eine mittelmäßige (nach Uffelmann[2] etwa 78% der Gesamtnährstoffe und 58% des Eiweißes); wird nur der Mehlkern genossen, so steigert sich die Ausnutzung der Gesamtnährstoffe auf 87.5%, die der Eiweißsubstanzen auf ca. 80%.

Hülsenfrüchte sollten demnach stets ohne Hülsen genossen werden.[3]

3. Mehl.

Unter Mehl im engeren Sinne versteht man die auf Mühlen von den Gewebselementen der Frucht- und Samenschale ganz oder theilweise befreiten, zu einem höchst feinen Pulver zerkleinerten Früchte und Samen der Cerealien und Leguminosen.

Von diesen Produkten kommen für den Nahrungsmittelchemiker hauptsächlich Roggen- und Weizenmehl in Betracht. Hafermehl hat z. Zt. wesentliche Bedeutung nur für die Kinderernährung; Gerstenmehl findet hier und da in der Hausbäckerei Verwendung; die Mehle der Leguminosen, sowie die aus Reis, Mais u. s. w. besitzen nur untergeordnete Bedeutung.

Das Mehl der Getreidefrüchte unterscheidet sich von vornherein von dem der Leguminosen dadurch, daß es allein oder fast allein von dem mehlreichen Teile des Nährgewebes (Endosperms) geliefert wird, wogegen das Mehl der Leguminosen aus dem zerkleinerten Keime allein besteht, da die Samen der Leguminosen kein Nährgewebe besitzen.

Die mittlere **prozentische Zusammensetzung der Mehle** einiger Getreidearten ist nach J. König, l. c.:

	Weizenmehl		Roggenmehl	Gerstenmehl
	feinstes	gröberes		
Wasser	13.37	12.81	13.71	14.83
N-Substanz	10.21	12.06	11.57	11.38
Fett	0.94	1.36	2.08	1.53
Kohlehydrate	74.71	71.83	69.61	71.22
Holzfaser	0.29	0.98	1.59	0.45
Asche	0.48	0.96	1.44	0.59

[1] Ztschr. f. Biologie 1889. N. F. 8, 227. — [2] Uffelmann, Handb. d. Hyg. 226. — [3] Beim Kochen der Hülsenfrüchte mit hartem Wasser geht der Kalk des Wassers mit dem Legumin eine unlösliche Verbindung ein.

	Hafermehl	Maismehl	Buchweizenmehl
Wasser	9.65	14.21	13.51
N-Substanz	13.44	9.65	8.87
Fett	5.92	3.80	1.56
Kohlehydrate	67.01	69.55	74.25
Holzfaser	1.86	1.46	0.67
Asche	2.12	1.33	1.14

Fehlerhaftes, verdorbenes, verunreinigtes, verfälschtes Mehl.[1]

Fehlerhafte Eigenschaften des Mehles, wie dumpfer Geruch, Ranzigkeit, mangelnde Griffigkeit, mangelhafte Backfähigkeit können herrühren von:

1. klimatischen Einflüssen auf das Getreide selbst (Auswachsen des Getreides);

2. Fehlern im Mühlenbetriebe, z. B. Verbrennen des Mehles bei zu starker Mahlung, Verschmieren;

3. fehlerhafter Aufbewahrung des Getreides, sowie des Mehles selbst, und infolge davon Auftreten und Entwicklung von Milben und Mikroorganismen mit allen Folgenerscheinungen;

4. der Art des Getreides (Mehl aus Rauh- oder englischem Weizen backt sich schlecht).

Verdorben ist Mehl, das aus gekeimtem Korn gewonnen wurde. Beim Keimen bildet sich Diastase, welche die Stärke des Mehles in Maltose umwandelt; auch bilden sich lösliche Modifikationen des Klebers, infolge dessen derselbe seine natürliche Zähigkeit und Elastizität verliert, weich und schmierig wird, sich schließlich ganz auflöst und nicht mehr fähig ist, Teig zu bilden. Aus solchem, in Verderbnis begriffenem Mehl wird kein lockeres, blasiges Brot gewonnen, sondern nur dichte und schliffige Massen.

Auch wenn Mehl feucht aufbewahrt wurde, treten die genannten Umwandlungen des Klebers ein. Es bildet sich aus der Stärke Zucker, weiter Milch- und Buttersäure, Peptone und schließlich Fäulnisalkaloide (Balland).[2] Nach Aimé Girard[3] sind es besonders Zersetzungen des fettreichen Keimlings, welche das Verderben des Mehles bedingen.

Bei schlechter Aufbewahrung des Mehles können auch tierische Wesen sich manchmal in großer Menge in dem Mehle ansiedeln, so besonders die Mehlmilbe (Acarus farinae und A. plumiger), die Raupen der Mehlmotte (Asopia farinalis), der Phycis ceratoniella, ferner Mehlwürmer (die Larven von Tenebrio molitor) u. dergl.

Als Verunreinigungen der Mehle sind in erster Linie die verschiedenen Unkrautsamen, die ständigen Begleiter des Roggens und Weizens, anzusehen, ferner auch die Verunreinigungen parasitärer Herkunft.

[1] Nach d. Vereinbarungen f. d. Deutsche Reich. — [2] Journ. de Pharm. et de Chim. 1885. — [3] Ann. de Chim. et de Phys. Sér. VI. Tom. 3, 289.

Zu den ersteren gehören die Samen von Agrostemma, Lolium, Melampyrum, Rhinanthus, Polygonum, Bifora radians u. s. w.,[1] zu den letzteren das Mutterkorn (Secale cornutum, das Sklerotium des Pilzes Claviceps purpurea) und die verschiedenen Gattungen der Brandarten (Ustilago, Tilletia, Urocystis). — Daneben sind auch die häufig vorkommenden Samen der Leguminosen (u. a. Vicia) zu nennen.

Endlich sind noch als Verunreinigungen Sand, Mühlstaub, Schmutz und Mäusekot zu erwähnen, sowie die durch fehlerhafte Mahlvorrichtungen in das Mehl gelangenden metallischen Beimengungen (Blei).

Als Verfälschungen des Mehles sind anzusehen:

Zusätze, welche eine Gewichtsvermehrung bewirken, mineralische Zusätze: Kreide, Gips, Schwerspat, Magnesit, Magnesiasilikat (holländ. Kunstmehl), Ton-, Infusorienerde.

Zusätze, welche die Verschleierung der schlechten Beschaffenheit eines Mehles, die Aufbesserung der Farbe, bezwecken (Alaun, Kupfer- und Zinksulfat, Tonerde, Salze).[2]

Als Verfälschung eines Mehles ist ferner auch anzusprechen die Beimischung von Mais- und Leguminosenmehl zu Getreidemehl,[3] wie die Beimischung von Mehl anderer (geringwertiger) Getreidearten, als der Bezeichnung des Mehles entspricht. Gries wird zuweilen mit gelben Teerfarbstoffen gefärbt oder mit gelbem Maisgries gemischt, um ihn als wertvolleren, französischen Hartgries erscheinen zu lassen. Ztschr. f. Unters. d. Nahr. 1899. **2**, 716.

Untersuchung des Mehles.

1. Wassergehalt.

Trocknen von 5—10 g Mehl bei 100° C. bis zum konstanten Gewicht.

2. Asche.

Verbrennen der getrockneten Substanz, anfangs über gelinder Flamme, bei schwer veraschbarem Mehl event. unter Zusatz von salpetersaurem Ammon zur ausgelaugten Kohle.

3. Nachweis von Verfälschungen mineralischer Natur.

Als Orientierungsprobe ist die sogenannte Chloroformprobe zu gebrauchen: 2—4 g Mehl werden im Reagensglase mit etwa 30 ccm Chloroform geschüttelt, 40—50 Tropfen Wasser zugesetzt und einige Zeit stehen gelassen. Mineralische Beimengungen fallen zu Boden.

Zur Bestimmung des **in Salzsäure unlöslichen Teiles der Asche (Sand)** behandelt man die Asche in der Wärme mit Salzsäure (1:10) filtriert, verascht das Filter mit dem Rückstande und wägt.

---

[1] Vergl. A. E. Vogl, D. wichtigsten vegetab. Nahr.- u. Genußm. — [2] Diese Substanzen dienen dazu, die Backfähigkeit der Mehle zu heben und spielen in den Backpulvern eine Rolle. — [3] Das „Kastormehl", Mehl von Pferdebohnen (Vicia Faba), findet zur Aufbesserung von Mehl Verwendung.

Zum Nachweise von **Alaun** wird das Mehl (nach Herz[1]) in einem Reagierzylinder mit etwas Wasser und Alkohol durchfeuchtet; dann werden einige Tropfen frisch bereiteter Kampecheholztinktur (5 g Holz auf 100 ccm 96 proz. Alkohols) zugefügt, gut umgeschüttelt und der Zylinder mit Kochzalzlösung aufgefüllt. Bei einem Alaungehalt von 0.05—0.10 % soll die überstehende klare Flüssigkeit eine deutliche blaue bis violette Färbung annehmen. — Oder man durchtränkt etwa $^1/_2$ g Mehl in einem Reagenzrohre mit einigen Tropfen einer 1 proz. alkoholischen Alizarinlösung, setzt einige Tropfen Wasser hinzu und erwärmt im Wasserbade. Bei Anwesenheit von noch 0.05—0.01 % Alaun tritt Rotfärbung ein (Schumacher-Kopp[2]).

Vergl. Cohen, Hilgers Vierteljahrsschr. 1886. **1**, 222. — W. C. Young, das. 1887. **2**, 76 u. 387; 1890. **5**, 178; ferner 1889. **4**, 164. — Bruylants, Chem.-Ztg. 1889. **13**, 154.

Zum Nachweise von **Kupfer** in Mehl und Brot werden 200—300 g verascht, aus der Asche die Kieselsäure abgeschieden und in bekannter Weise weiter behandelt.

Bei Anwesenheit von viel Kupfersulfat in Mehl oder Brot (letzteres ist event. grün gefärbt) kann man dies durch Wasser ausziehen und mit Ferrocyankali weiter nachweisen.

Da die Mehle fast stets Spuren von Kupfer enthalten, ist bei der Beurteilung Vorsicht notwendig.

Vergl. Jules van den Berghe, Chem.-Ztg. 1890. **14**, Rep. 192.

Zum Nachweise von Zink kann man die organische Substanz vorsichtig verbrennen, die Kohle mit Salz- oder Salpetersäure auslaugen, den Rückstand weiter veraschen, dann ebenfalls mit Säure aufnehmen und in der Lösung das Zink nach den Regeln der analytischen Chemie aufsuchen. — Nach den deutschen Vereinbarungen erfolgt die Zerstörung der organischen Substanz nach Halenke[3] wie bei der N-Bestimmung nach Kjeldahl.

25 g Mehl werden in einem geräumigen Rundkolben aus Jenaer Glas mit einer Messerspitze voll reinem gelben Quecksilberoxyd und 30 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Nach tüchtigem Umschütteln ist die Masse in etwa 10 Min. ohne Anwendung von Feuer zur Trockne verkohlt. Nun erhitzt man den Kolben unter allmählichem Zufügen von jedesmal 10 ccm konz. Schwefelsäure bei kleiner Flamme. Diese Behandlung wird in 3 Absätzen und in Zwischenräumen von etwa 10 Min. wiederholt, sodaß nun im ganzen etwa 60 ccm konz. Schwefelsäure verbraucht sind. Nach halbstündigem Erhitzen kann man die noch fehlenden 65 ccm Schwefelsäure zufügen und stärker erhitzen. Die vollkommene Aufschließung bis zur Erzielung einer wasserhellen Flüssigkeit ist in ungefähr 5 Stunden beendigt. Der Rückstand wird nach dem Erkalten mit destilliertem Wasser bis zu 250 ccm gelöst. Aus der Lösung wird mit Schwefelwasserstoff das Quecksilber gefällt. Das Filtrat vom Schwefelquecksilber wird in einer Porzellanschale erhitzt, bis der Schwefelwasserstoff verjagt ist, sodann zur Oxydation des etwaigen Ferrosulfates etwas Salpetersäure hinzugefügt. Nach dem Abkühlen übersättigt man mit konz.

[1] Repert. anal. Chem. 1886. **6**, 359. — [2] Chem.-Ztg. 1889. **13**, 433. — [3] Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußm. 1899. **2**, 128.

Ammoniak und filtriert den Niederschlag nach einigem Stehen ab. Das Filtrat wird mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Schwefelwasserstoff auf Zink geprüft. Entsteht ein weißer Niederschlag von Schwefelzink, so wird mit Wasser verdünnt und der Niederschlag nach 24stündigem Stehen abfiltriert, mit Schwefelwasserstoff und salpetersaures Ammoniak enthaltendem Wasser ausgewaschen, geglüht und als Zinkoxyd gewogen.

Auch zum Nachweise anderer Metalle kann diese Methode der Zerstörung der organischen Substanz Verwendung finden. Handelt es sich um den Nachweis von Quecksilberverbindungen, so ist statt des Quecksilberoxydes bei der Zerstörung der organischen Substanz Kupferoxyd zu verwenden.

4. Bestimmung des Fettgehaltes.

Ausziehen von 5—10 g trocknem Mehl mit wasserfreiem Äther oder leicht siedendem Petroläther im Soxhletschen Extraktionsapparate.

Vergl. Ed. Späth, Über d. Fett von Weizen- u. Roggenmehl. Forschungsber. 1896. **3**, 251.

5. Bestimmung des Säuregehaltes.

Eine genaue Methode zur Bestimmung der verschiedenen Säuren im Mehl ist nicht bekannt.

Vergl. A. Hilger und T. Günther, Mitteilungen aus d. pharm. Institut. Erlangen 1889. 2. Heft, 13. — Thal, Pharm. Ztschr. f. Rußl. 1894, 641 (Hilgers Vierteljahrsschr. 1894. **9**, 584). — A. Balland, Journ. Pharm. et. Chim. 1893. 5. Ser. **28**, 159. — R. Kayser, Korresp.-Bl. d. fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chem. 1884 Nr. 2, 12.

6. Bestimmung der Kohlenhydrate.

a) Bestimmung der Gesamtkohlenhydrate (Stärke, Zucker und Dextrin).

3 g Mehl[1] werden mit 100 ccm Wasser gut vermengt in einem bedeckten Zinnbecher von 150—200 ccm Inhalt im Soxhletschen Dampftopf 3—4 Stdn. bei 3 Atmosphären Druck erhitzt. — Statt des Dampftopfes kann man auch die Reischauer-Lintnerschen Druckfläschchen (Fig. 10) verwenden; diese werden 8 Stdn. bei 108—110° C. im Glyzerin- oder Kochsalzbade erhitzt.

Fig. 10.

Der Inhalt des Bechers oder des Fläschchens wird noch heiß durch Asbest filtriert und der Rückstand mit heißem Wasser ausgewaschen; letzterer darf keine Stärkereaktion mehr geben.

Das Filtrat wird auf etwa 200 ccm ergänzt und mit 20 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.125 in geeignetem Kolben 3 Stdn. lang am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade erhitzt. Sodann kühlt man rasch ab, gibt soviel Natronlauge hinzu, daß die Flüssigkeit noch eben sauer reagiert und füllt, nach event. Filtration durch Watte, auf 500 ccm auf.

In dieser Lösung wird die gebildete Dextrose nach Allihn bestimmt. Tabelle am Schlusse des Buches. Dextrose × 0.9 = Stärke.

Vorstehende Methode ist für die Praxis genügend. Eine noch genauere Bestimmung der Gesamtkohlehydrate ermöglicht die Methode von M. Märker und A. Morgen[2], sowie das Diastaseverfahren.

1. Methode nach Märker und Morgen: 3 g der sehr fein gepulverten Substanz werden mit 50 ccm Wasser in einem etwa 100 ccm fassenden, zylindrischen Metallgefäß durch Einstellen in kochendes Wasser innerhalb 20 Min. verkleistert,

[1] Fettreiche Mehle müssen zuvor mit Äther oder Petroläther entfettet werden. — [2] M. Märker, Handb. d. Spiritusfabrikation. Berlin 1898, 106.

dann auf 70° C. abgekühlt, mit 5 ccm Malzauszug (100 g Grünmalz auf 500 ccm Wasser) versetzt und 20 Min. zur Verflüssigung des Stärkemehles in einem Wasserbade bei 70° C. gehalten. Alsdann fügt man 5 ccm 1 proz. Weinsäurelösung zu, bringt in einen Soxhletschen Dampftopf und erhitzt $^1/_2$ Stde. auf 3 Atmosphären; man nimmt nun das Gefäß aus dem Dampftopf, bringt es wieder in das Wasserbad von 70°, gibt nochmals 5 ccm Malzauszug hinzu und läßt noch 20 Min. stehen. Nunmehr ist alles Stärkemehl gelöst; man spült den Inhalt des Metallgefäßes in einen 250 ccm-Kolben, füllt nach dem Erkalten auf und invertiert 200 ccm der abfiltrierten Lösung mit 15 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.125 durch 3stündiges Erhitzen im Wasserbade am Rückflußkühler; die invertierte Flüssigkeit wird in einen 250 ccm-Kolben gebracht, fast neutralisiert, auf 250 ccm aufgefüllt und in derselben die gebildete Dextrose in bekannter Weise bestimmt.

Der Dextrosewert des Malzauszuges muß ebenfalls bestimmt (Inversion von 50 ccm Malzauszug + 150 ccm Wasser mit 15 ccm Salzsäure, Neutralisieren, Auffüllen auf 250 ccm) und in Abzug gebracht werden.

2. Diastaseverfahren. Von der Substanz wird soviel abgewogen, daß der Stärkegehalt nicht über 2 g beträgt. — Die fein gemahlene Substanz wird in einer Reibschale mit lauwarmem Wasser angerieben, damit keine Klümpchen bleiben. Das Ganze wird dann mit etwa 100 ccm Wasser in einen 200 ccm-Kolben gespült; durch Erwärmen im Wasserbade wird die Stärke verkleistert; nach Abkühlung auf 60—65° C. gibt man reine Diastase zu und läßt diese 2 Stdn. bei dieser Temperatur einwirken, dann wird auf 200 ccm aufgefüllt und filtriert; 100 ccm werden mit 10 ccm HCl (1.125) 3 Stdn. invertiert, neutralisiert etc. Prüfung der Rückstände auf unglöste Stärke! Vergl. Stärkebestimmung in der Wurst, S. 97.

b) Bestimmung der Stärke bezw. des Zuckers, des Dextrins.

Um die Stärke, mit Ausschluß von Dextrin und Zucker, zu bestimmen, wählt man praktisch die Differenzmethode.

5—10 g Mehl werden mit 1 Liter kalten destill. Wassers kräftig geschüttelt. Man läßt absitzen oder saugt ab und bestimmt in einem aliquoten Teile des klaren Filtrates nach event. genügender Konzentration den direkt reduzierenden Zucker als Maltose, in einem anderen abgemessenen Teile des Filtrates nach der Inversion mit HCl Zucker + Dextrin (wie bei a).

In einer weiteren Probe der ursprünglichen Substanz bestimmt man nach a) Zucker + Dextrin + Stärke und zieht die vorher gefundene Menge Zucker + Dextrin ab; die sich ergebende Differenz wird auf Stärke umgerechnet.

Werden bei der direkten Zuckerbestimmung größere Mengen Zucker gefunden (bei Mehl von ausgewachsenem Getreide), so ist ein Ausziehen mit Alkohol notwendig. (A. Hilger u. P. Günther l. c.) Vergl. Best. v. Zucker in Suppenwürzen S. 106.

7. Bestimmung der Proteinstoffe.

Dieselbe erfolgt nach der Kjeldahlschen Methode. Vergl. bei Fleisch, S. 88.

Zur Bestimmung der löslichen Eiweißstoffe behandelt man 10—20 g Mehl mit 1 Liter kaltem, destilliertem Wasser, läßt unter öfterem Umschütteln einige Stunden stehen, filtriert 100—200 ccm durch ein trockenes Filter klar ab und bestimmt in diesen den Stickstoff.

8. Bestimmung der Rohfaser (Holzfaser).[1]

5 g der nötigenfalls entfetteten Substanz werden in einer Porzellanschale, welche bis zu einer im Innern angebrachten, kreisrunden Marke 200 ccm Flüssig-

[1] Unter „Rohfaser" versteht man (n. d. Vereinb.) denjenigen Rest an organischer Substanz, welcher übrig bleibt, wenn man 3 g der fein gepulverten Substanz — falls diese sehr fettreich ist, nach dem Entfetten — nach einander je $^1/_2$ Stunde mit $1^1/_4$proz. Schwefelsäure und $1^1/_4$proz. Kalilauge kocht. (Weender Verfahren.)

keit faßt, mit 200 ccm $1^1/_4$ proz. Schwefelsäure (von einer Lösung, die 50 g konzentrierte Schwefelsäure im Liter enthält, nimmt man 50 ccm und setzt 150 ccm Wasser hinzu) genau $^1/_2$ Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, sofort durch ein dünnes Asbestfilter filtriert und mit heißem Wasser hinreichend ausgewaschen. Dann spült man das Filter mit seinem Inhalt in die Schale zurück, gibt 50 ccm Kalilauge hinzu, welche 50 g KOH in 1 Liter enthält, füllt mit Wasser auf 200 ccm auf, kocht wieder $^1/_2$ Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers, filtriert durch ein neues Asbestfilter (oder einen Goochschen Tiegel), wäscht reichlich mit heißem Wasser und (nach Entfernung des warmen Filtrates aus der Saugflasche) je zwei bis dreimal mit Alkohol und Äther nach.

Das lufttrocken gewordene Filter mit seinem Inhalt wird verlustlos in eine gewogene Platinschale gebracht, 1 Stde. bei 100—105° C, getrocknet, nach dem Erkalten rasch gewogen, dann kräftig geglüht, erkalten gelassen und wieder schnell gewogen. Die Differenz der ersten und zweiten Wägung gibt die Menge der in der angewandten Substanz vorhandenen Rohfaser.

Bei Benutzung eines Goochschen Tiegels findet das Trocknen und Glühen selbstredend in diesem statt.

Bleibt bei der Siebprobe auf dem 0.2 mm-Siebe bezw. auf Müllergaze Nr. 8 ein Rückstand von weniger als 2%, so verfährt man zur Bestimmung der Rohfaser nach J. König[1] folgenderweise:

Man verflüssigt in 10—20 g Mehl die Stärke entweder durch Malzaufguß bei 70° oder durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure, verdünnt stark mit Wasser und läßt in hohen Zylindern absetzen. Die obenstehende klare Flüssigkeit wird abgehebert, der Rückstand nach vorstehender Weender-Methode weiter behandelt.

Die so gewonnene Rohfaser enthält oft nicht unbeträchtliche Mengen (2—5%) Stickstoffsubstanz; um diese zu bestimmen, müßte in einem in gleicher Weise behandelten Teile der Substanz nach dem zweiten Filtrieren eine N-Bestimmung nach Kjeldahl ausgeführt werden.

Vergl. auch: J. König, Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser in Futter- u. Nahrungsmitteln. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 3. — G. Lebbin, Neue Methode zur quantitativen Best. d. Rohfaser. Arch. f. Hyg. 1897. **28**, 212.

9. **Bestimmungen zur Beurteilung der Backfähigkeit des Mehles.**

a) Bestimmung des Klebers. 50 g Mehl werden mit 26 ccm Wasser in einer Porzellanschale zu einem gleichmäßigen Teige verarbeitet und dieser 1 Stde. lang mit einer Glasglocke bedeckt liegen gelassen. Dann wird derselbe, frei (in der Hand) oder in ein leinenes Tuch eingeschlagen, unter der Wasserleitung so lange geknetet und gewaschen, bis das Waschwasser klar, also frei von Stärke abläuft. Zur Vermeidung von Verlusten läßt man das ablaufende Wasser durch ein Sieb aus Müllergaze Nr. 12 laufen, in dem sich etwa losgerissener Kleber sammelt.

Man wiegt den zurückgebliebenen, frischen und feuchten Kleber und prüft ihn sofort auf seine äußeren Eigenschaften (Farbe, Elastizität).

b) Die Teigprobe; sie gibt Aufschluß über die wasserbindende Kraft des Mehles und über dessen Fähigkeit zur Bildung von normalem Teig.

Zur Feststellung der wasserbindenden Kraft des Mehles wird nach G. Rupp[2] eine beliebige Menge Mehl in einer Porzellanschale 2—3 cm hoch auf-

[1] Chem. d. menschl. Nahr.- u. Genußm. 3. Aufl. II, 548. — [2] Unters. v. Nahrungsmitteln, Genußmitteln etc., Heidelberg 1894, 181. Vergl. Halenke u. Möslinger, Üb. Mehluntersuchung. Correspondenzen d. fr. Vereinigung bayr. Vertr. d. angew. Chem. 1884, Nr. 1.

geschichtet und in die Oberfläche mit etwa einem kleinen Schälchen eine Mulde geformt, in die man vorsichtig genau 10 ccm Wasser gibt. Man rührt nun von dem Mehle mittels eines Glasstabes so viel in das Wasser, bis eine kompakte, am Glasstabe hängenbleibende Masse gebildet ist. Letztere wird auf die mit Mehl gut bestreute Handfläche gebracht und noch so viel Mehl in dieselbe geknetet, bis ein nicht mehr an den Fingern klebender, zusammenhängender, steifer, aber noch leicht knetbarer Teig entstanden ist.

Die so hergestellte Teigmasse wird gewogen und die wasserbindende Kraft des Mehles wie folgt berechnet. Das Gewicht der Teigmasse ist G bezeichnet, W ist die wasserbindende Kraft des Mehles, ausgedrückt in Teilen Wasser, welche 100 Teile Mehl zu binden vermögen. Dann verhält sich $(G - 10) : 10 = 100 : W$.

Der Versuch ist mindestens dreimal auszuführen und daraus das Mittel zu nehmen.

Die Fähigkeit zur richtigen Teigbildung ergibt sich aus der Beobachtung des wie bei der Kleberbestimmung hergestellten Teiges, dessen äußere Eigenschaften sowohl sofort nach seiner Herstellung, wie nach kürzerem (1 Stde.) und längerem (24 Stdn.) Liegen unter Glasbedeckung festgestellt werden, wobei gleichzeitig aus anerkannt guten Mehlen hergestellte Teige derselben Getreideart zum Vergleich beizuziehen sind.

c) Die Verkleisterungsprobe. 10 g Mehl werden in einer Porzellanschale mit 50 ccm Wasser verrieben, langsam auf dem Wasserbade auf 45° C. erwärmt und nun der Brei beständig umgerührt. Die Temperatur des Breies wird dann zwischen 60 und 70° langsam steigend etwa $^1/_4$ Stunde gehalten und sobald die Kleisterbildung vollendet ist, die äußere Beschaffenheit desselben festgestellt. (Parallelversuch mit gutem Mehl!)

d) Die diastatische Probe von Halenke und Möslinger (l. c.). 2 g Mehl werden unter allmählichem Zusatz von 100 ccm Wasser in einer Porzellanschale fein zerrieben, dann in einen 250 ccm-Kolben gespült, der $1^1/_2$—2 Stdn. in einem Wasserbade von 60—70° C. stehen bleibt und dann kurze Zeit auf 100° C. erwärmt wird. Nach dem Erkalten wird auf 250 ccm aufgefüllt, filtriert und im Filtrate der Zucker als Maltose bestimmt. Vergl. A. Hilger und P. Günther, Mitt. a. d. pharm. Inst. u. Labor. f. angew. Chem. in Erlangen, 1889. **2**, 13.

e) Die Backprobe. Wenn genügend Material vorhanden ist, empfiehlt sich in erster Linie ein Backversuch nach den Regeln der Bäckerei.

Ferner wird empfohlen der von U. Kreusler („Die Mühle" 1887, Nr. 35; Hilgers Vierteljahrsschr. 1887. **2**, 544) erfundene, sowie der in neuerer Zeit von H. Sellnick-Leipzig-Plagwitz konstruierte Backapparat „Artopton". Siehe dessen Schrift: Das Artopton (1898. Selbstverlag). Vergl. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 875; P. Süß, Pharm. Ctrlh. 1899. **40**, 375.

10. Nachweis von Unkrautsamen.

Derselbe geschieht am besten durch die mikroskopische Prüfung, doch sind auch verschiedene chemische Reaktionen für diesen Zweck empfohlen:

a) die Voglsche Probe.[1] 2 g Mehl werden mit 10 ccm eines Alkohols von 70 %, der in 100 Teilen 5 Teile konz. Schwefelsäure (1.19) enthält, geschüttelt und einige Zeit stehen gelassen. Erwärmen beschleunigt die Reaktion. Bei dieser Behandlung bleibt reines Weizen-

[1] A. E. Vogl, Die wichtigsten, vegetabilischen Nahr.- u. Genußm. Wien u. Leipzig 1898, 24.

und Roggenmehl rein weiß, die überstehende Flüssigkeit ist farblos, bei groben Mehlen gelblich bis rötlich gelb. Reines Gersten- und Hafermehl geben eine blaß-(stroh-)gelbe Flüssigkeit, Mehl von Kornrade und Taumellolch eine orangegelbe, Mehl von Wicken und Bohnen (nicht Erbsen) eine purpurrote, Mutterkorn eine blutrote Färbung der Flüssigkeit. Einige Roggensorten, besonders ungarische, russische, haben blaugefärbte Zellen in der Kleberschicht (bei der mikroskopischen Prüfung in Nelkenöl auffallend), welche, mit dem Voglschen Reagens behandelt, dieselbe rosenrote Färbung geben, wie Wicken (E. Egger[1]). Zusätze unter 5% lassen sich auf diese Weise kaum nachweisen.

Mehl und Brot mit Samen aus der Familie der Rhinanthaceen (Melampyrum, Rhinanthus etc.) geben mit Vogls saurem Alkohol eine blaugrüne Färbung, die besonders schön beim Erwärmen auf etwa 40° C. im Wasserbade (nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde) auftritt. (K. B. Lehmann[2].)

b) Mutterkorn wird durch die E. Hofmannsche von A. Hilger[3] modifizierte Probe nachgewiesen: 10 bezw. 15 g Mehl werden mit 20 bezw. 30 ccm Äther und 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) in einem verschließbaren Glaskölbchen unter zeitweisem Umschütteln 5—6 Stdn. stehen gelassen, dann filtriert und mit Äther auf 20 bezw. 30 ccm nachgewaschen. Das Filtrat wird in einem Glaszylinder mit 10—15 Tropfen kaltgesättigter wäßriger Lösung von doppeltkohlensaurem Natron versetzt und kräftig umgeschüttelt. Bei Gegenwart von Mutterkorn färbt sich die untere Natriumbikarbonatlösung violett; es sollen so noch 0.01—0.005% nachweisbar sein. — Durch Übersättigen mit verdünnter Schwefelsäure und erneutes Ausschütteln mit Äther läßt sich aus der violetten Lösung eine reine Lösung des Mutterkornfarbstoffes gewinnen, welche zur spektroskopischen Prüfung verwendet werden kann.

J. Petri (Ztschr. anal. Chem. 1879. **18**, 119. 211) erschöpft das Mehl mit siedendem Alkohol, säuert den Auszug mit Schwefelsäure an, verdünnt mit Wasser, schüttelt die Flüssigkeit mit Amylalkohol, Chloroform, Benzol oder Äther aus und prüft spektroskopisch.

Vergl. J. A. Mjoën, Zur spektroskop. Prüfung der Mutterkornfarbstoffe. Forschungsber. 1895. **2**, 346.

Nach G. C. Wittstein (Ztschr. anal. Chem. 1868. **7**, 387) gibt mutterkornhaltiges Mehl mit Natronlauge verrührt, in einem Reagenzglase verschlossen aufbewahrt, nach $^1/_2$ Stunde deutlichen Geruch nach Trimethylamin; doch geben in Zersetzung befindliche Mehle die gleiche Reaktion.

Über den Nachweis von Kornrade im Mehl siehe Petermann (Bull. de l'Académ. d. Belgique 1879 und J. König, Chem. d. Nahr.- u. Genußm. 551).

Vergl. noch H. Kober, Über Unkrautsamen im Mehl. Inaug.-Diss. Würzburg 1902. (Hier noch weitere Literatur!)

11. Die Milbenprobe.

300—500 g Mehl werden in einem weißen Pulverglase durch Aufstoßen desselben dicht zusammengeschüttelt und die Oberfläche geebnet. Nach längerem

[1] Arch. f. Hyg. 1883, 143; Krause, Pharm. Ctrlh. 1892, 684; Th. Waage, das. 1893, 73. — [2] Arch. f. Hyg. 1886. **4**, 149 (Über blaues Brot). — [3] Arch. f. Pharm. 1885. **223**, 828.

Stehen (mindestens 24 Stdn.) zeigen sich hinter den Glaswandungen die bekannten, durch die Bewegungen der Milben verursachten Gänge und die Oberfläche erscheint fein gefurcht. (Vereinb.)

Auch wenn man etwa 20 g Mehl auf einem Blatt Papier durch Aufdrücken mit einer trocknen Glasplatte eine glatte, flache Oberfläche gibt, und zum Schutze mit einer flachen Glasschale (Petrische Schale) bedeckt, wird man bei Gegenwart von Milben bald deren Spuren auf der glatten Oberfläche beobachten können.

12. Das Pekarisieren, die Siebprobe, die Bamihlsche Probe.

Diese drei Proben werden wohl kaum von dem Chemiker durchgeführt; sie dienen dem praktischen Müller und den Steuerbehörden.

Das Pekarisieren (nach d. Erfinder Pekar so genannt) besteht in einer vergleichenden Beurteilung von Mehlen nach der Farbe; zu diesem Zwecke werden kleine Mehlproben (etwa 10 g) auf einem kleinen Brettchen nebeneinander gelegt und deren Oberfläche auf geeignete Weise (mittels einer Glasplatte, Lineal) zu einer glatten Ebene zusammengedrückt. Besonders im durchfeuchteten Zustande — man hält die Platten vorsichtig, schwach geneigt unter Wasser — treten die Farbenunterschiede des Mehles und die eingelagerten, gefärbten, gröberen Teilchen deutlich hervor.

Die Methode ist zur Beurteilung von Ausfuhrmehlen (Rückerstattung des Eingangszolles für den Rohstoff) bei den Steuerbehörden eingeführt. (Vergl. Anweisung zur zollamtl. Prüfg. von Mühlenfabrikaten vom 9. Juli 1894; Beschlüsse des Bundesrates vom 28. November 1895 u. 30. April 1896.) Hier dienen zum Vergleiche sog. Typen, die vom Verbande deutscher Müller im Einverständnisse mit dem Reichsschatzamte aufgestellt sind. Bleiben dabei noch Zweifel bestehen, so entscheidet der durch einen Chemiker bestimmte Aschengehalt.

Siebprobe. 50 g Mehl werden 3 Min. in einem Siebe (rechteckigem Holzrahmen von 22 cm lichter Länge, 15 cm lichter Breite und 5 cm Höhe, der mit Müllergaze Nr. 8 (= 0.2 mm)[1] überzogen ist, gesiebt. Der Rückstand darf nach dem am 1. Januar 1898 in Kraft getretenen Regulativ für Getreidemühlen und Mälzereien bei gebeuteltem Weizenmehl höchstens 7, bei gebeuteltem Roggenmehl höchstens 3% betragen. Der Verlust, das Durchgesiebte, ist Feinmehl.

Die Bamihlsche Probe beruht auf dem Klebergehalt bezw. der Isolierung desselben aus dem Weizenmehle. Näheres siehe in den Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 19.

13. Prüfung des Mehles auf Farbstoffe (Anilinblau).

Siehe C. Violette, Bull. soc. Chim. [3] **15**, 456; Hilgers Vierteljahrsschr. 1896. **11**, 258.

14. Mikroskopische Prüfung der Mehle.

Eine ausführliche Behandlung dieses Kapitels würde über den Rahmen dieses Buches hinausgehen; ich muß mich hier mit einigen Andeutungen begnügen und im übrigen auf die Lehrbücher der Mikroskopie verweisen. Siehe auch d. Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 21.

Vor allem sei hier betont, daß bei der mikroskopischen Mehluntersuchung **immer Vergleichsobjekte** zu Hilfe zu nehmen sind.

Zunächst wird das Mehl (nach einer Vorprüfung mit Salzsäure-Alkohol nach Vogl) ohne jede weitere Vorbereitung bei schwacher wie bei stärkerer Vergrößerung in einer in Wasser verteilten Probe durchmustert (Form, Größe, Struktur der Stärkekörner, Haare, Schalenteile etc.). Zweckmäßig ist sodann eine Prüfung in Chloralhydratlösung (8 Teile Chloralhydrat in 5 Teile Wasser), wobei die Haare etwas quellen.

[1] Die Müllergaze ist von Gebr. Stallmann in Dortmund zu beziehen.

Sehr instruktiv bezeichnet A. E. Vogl[1] folgendes Verfahren: Etwa 2 g Mehl werden mit alkoholischer Naphtylenblaulösung (1 : 5000, nämlich 0.1 Naphtylenblau, 100 absoluter Alkohol und 400 destilliertes Wasser) mit einem Glasstabe innig gemischt, davon etwas auf den Objektträger gestrichen, eintrocknen gelassen und sodann unter einem Tropfen ätherischen Sassafrasöles (oder eines analogen ätherischen Öles, oder von Kreosot, Guajakol etc.) mikroskopiert. Naphthylenblau färbt alles blau mit Ausnahme der Membranen der Stärkezellen und der Stärkekörner, die in dem Öle durchsichtig werden, sodaß man die Schalenteile, Kleberzellen u. s. w. leicht sieht. Die Beseitigung event. in dem Präparate angesammelter Luftbläschen geschieht durch leichtes Erwärmen des Objektträgers.

Um mehr Schalenteilchen, Haare etc. beisammen zu haben, macht man folgende Vorbereitungen:

1. Kochen mit Salzsäure. a) Bodensatzprobe nach A. F. W. Schimper: Man mischt 2 g Mehl mit 100 ccm Wasser und 2 ccm konz. Salzsäure, läßt in einer Porzellanschale 10 Min. lang kochen, sodann absitzen und gießt vorsichtig die Flüssigkeit von dem Bodensatze ab, von dem man etwas auf den Objektträger bringt unter Zufügung von Chloralhydratlösung.

b) Filterprobe von A. Stutzer. Siehe Vereinbarungen II, 23. Umständlicher!

2. Kochen mit Schwefelsäure und Natronlauge (Weender-Methode; von H. Lauk vereinfacht). Man kocht ca. 5 g Mehl mit 200 ccm Schwefelsäure von 1.25 % Säuregehalt höchstens $^1/_4$ Stde., Kleie $^1/_2$ Stde., filtriert durch ein Tuch und kocht den Rückstand mit 200 ccm $2^1/_2$ proz. Natronlauge 5 Min. Die Haare sind hier sehr gequollen! sonst ist die Methode gut. Vergl. Die Best. d. Rohfaser S. 241.

3. Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak nach Lebbin. (Arch. f. Hyg. 1897. **28**, 212.) 3—5 g Mehl oder Kleie, soweit zerkleinert, daß das Ganze durch Müllergaze Nr. 8 (= 0.2 mm Maschenweite) geht, wird in einem ca. 500 ccm fassenden Becherglase mit 100 ccm Wasser allmählich fein verrührt, sodaß keine Klümpchen mehr vorhanden sind. Das Gemisch wird erhitzt und $^1/_2$ Stunde gekocht (die Stärke quillt, die wasserlöslichen Bestandteile lösen sich auf). Dann setzt man 50 ccm 20 proz. Wasserstoffsuperoxydlösung zu und kocht noch 20 Min. Während des Kochens sind 15 ccm 5 proz. Ammoniak in Portionen von 1 ccm zuzusetzen. Nach vollendetem Zusatz ist noch 20 Min. zu kochen. Man gießt in einen Zylinder oder ein Sedimentierglas nach E. Späth (Fig. 11), läßt absetzen und untersucht den Bodensatz.

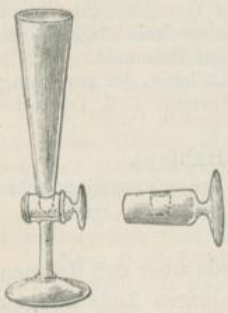

Fig. 11.

Siehe noch Woy, Ztschr. öff. Chem. 1900, 213.

Bei der Untersuchung der auf vorstehende Weise gesammelten Gewebsreste achte man auf vorhandene Spelzenreste (Gerste, Hafer), auf Fragmente der Fruchtoberhaut und etwa vorhandene Haare (Weizen, Roggen, Gerste, Hafer), auf Bruchstücke der Mittelschicht und besonders der Querzellenschicht (Roggen, Weizen, Gerste, Hafer, Reis, Buchweizen), dann auch auf Stücke der Samenhaut, event. (Hirse) der hyalinen Schicht und der Aleuronschicht (mehrreihig bei Gerste). Auch Gewebstrümmer fremder Abstammung (Testa von Raden, Wicken, Mutterkorn etc.), Brandsporen und andere Verunreinigungen werden auffallen. (Vogl l. c.)

Erkennung von Weizenmehl im Roggenmehl.

a) Verkleisterungsprobe: In einem Becherglase rühre man 1 g Mehl mit 50 ccm Wasser zu einem Brei an, senke das Becherglas in ein Wasserbad

[1] Die wichtigsten vegetab. Nahr.- u. Genußm., S. 17; Cod. aliment. Austr.

und erwärme unter stetem Umrühren mit einem Thermometer, der in $^1/_{10}$ Grade geteilt ist, auf 62° C., nehme dann sofort das Glas aus dem Wasser — mittlerweile steigt die Temperatur noch auf 62.5° — und kühle in kaltem Wasser ab. — Die gleiche Operation mache man mit reinem Roggen- und Weizenmehl. Sodann untersuche man die Stärkekörner mikroskopisch; etwaige Klümpchen bleiben unberücksichtigt. Die Roggenstärkekörner sind bei 62.5° fast sämtlich aufgequollen, meist schon zerplatzt, ihre Form also vollkommen zum Teil ins Unkenntliche verändert; einzelne kleine runde Körner sind unverändert geblieben, sie werden nicht berücksichtigt. Die Weizenkörner dagegen sind größtenteils noch unverändert, lichtbrechend und zeigen deshalb scharfe Ränder.

b) Untersuchung der Haare und Querzellen. Dieselben werden hier am besten nach der Lebbinschen Methode isoliert, wobei allerdings auch Haare und Querzellen teilweise Veränderungen erfahren. Für gerichtliche Untersuchungen müssen diese Elemente direkt aufgesucht werden.

Die auffallendsten und wichtigsten Merkmale zur Unterscheidung von Roggen und Weizen hat Schimper (l. c.) wie folgt nebeneinander gestellt.

Weizen.	Roggen.
1. Haare. Die Dicke der Wand ist beinahe stets, mit Ausnahme der zwiebelförmigen Basis des Haares, größer als die Breite des Lumens oder demselben zum mindesten gleich. (Ausnahme: Spelt, welcher dünnwandige Haare hat, wie der Roggen.	1. Haare. Die Dicke der Wand ist in der Regel, mit Ausnahme der Spitze, geringer als die Breite des Lumens.
2. Die Längszellen sind dickwandig, stark getüpfelt.	2. Die Längszellen sind dünnwandig, schwach getüpfelt.
3. Die Querzellen sind dickwandig, stark getüpfelt.	3. Die Querzellen sind dünnwandig, schwach getüpfelt.

Zu beachten ist noch, daß der Weizen viel mehr, etwa viermal so viel, Haare hat, als der Roggen; ferner, daß der ausländische (südosteuropäische) Roggen vielfach mit Weizen verunreinigt ist, der sich nicht ganz entfernen läßt.

Eine Beimischung von Hafermehl wird an der Form der Stärkekörner (zusammengesetzte und einfache, letztere sehr formenreich; besonders charakteristisch sind sichelförmige, spindelförmige, daneben Zwillinge und Drillinge), ferner an den zahlreichen, sehr langen, dickwandigen Haaren, oft auch an den verkieselten Spelzenteilchen erkannt.

Gerstenmehl läßt sich hauptsächlich an den Spelzenfragmenten (Oberhaut und Fasern) erkennen, sowie an den dünnwandigen, kurzen kegelförmigen Haaren. (Mikroskopische Prüfung des in Salzsäure unlöslichen Teiles der Asche!)

Das Maismehl unterscheidet man vom Weizen- und Roggenmehl (auch von den anderen Mehlen der Getreidefrüchte) durch die Form seiner Stärkekörner, leichter allerdings bei hartkörnigem, glasigem, als bei mehligem Mais. Die bei glasigem Mais eng aneinander gelagerten Stärkekörner sind scharfkantig, 5—6 eckig, die im mehligen Mais sind rundlich bezw. rundlicheckig. Allen gemeinsam ist aber ein deutlicher, meist spaltenförmiger Kern. — Die Untersuchung geschieht am besten nach folgender Vorbereitung: Man erwärmt 2 g Mehl mit 100 ccm Wasser im Wasserbade auf 70—72°; die Weizenstärke beginnt bei 65° zu verkleistern und ist bei 70° stark verquollen, die Maiskörner, runde wie eckige, sind dann noch ganz erhalten. Oder man läßt eine kleine Probe Mehl 24 Stdn. in Chloralhydrat (8 g in 5 ccm Wasser) in einem verschlossenen Glase stehen; auch hier sind die Maiskörner weniger gequollen als die des Weizens.

Vergl. K. Baumann, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 27.

Das Mehl der Hülsenfrüchte, sowie Kartoffelmehl wird leicht an dem Bau der Stärkekörner erkannt. Die Stärkekörner der Hülsenfrüchte sind in einer proteinreichen Grundsubstanz eingebettet, die sich auf Zusatz von Alaun-Karmin

schön rot färbt; diese Grundsubstanz tritt bei den Leguminosen viel mehr hervor als bei den Cerealien. Vereinzelte Leguminosen-Bruchstücke in Getreidemehl können auch von Wicken etc. herrühren; darum Vorsicht bei der Beurteilung!

Kastormehl, das dem Weizenmehl zur Erhöhung der Backfähigkeit zugesetzt wird, ist Mehl von Ackerbohnen, Vicia Faba.

Nachweis von Mutterkorn. Man sammelt zunächst die Mutterkornpartikelchen durch die sog. Bodensatzprobe (Kochen des Mehles mit salzsäurehaltigem Wasser) und untersucht Proben des Rückstandes, auf dem Objektträger getrocknet, unter Zusatz von Nelken- oder Zitronenöl. Bei Anwesenheit von Mutterkorn wird man bei schwacher Vergrößerung rosenrote Flecke finden. — Für die genauere Prüfung bringe man von dem Bodensatze auf den Objektträger und prüfe in Chloralhydrat, wobei man die Fragmente des Mutterkornes als unregelmäßige Klumpen finden wird, die von glänzenden, farblosen Kugeln (Fett) umhüllt sind; bei stärkerer Vergrößerung wird man die kleinzellige, parenchymatische Struktur des Pseudoparenchyms (der verflochtenen Hyphen), sowie die dunkelroten Rindenteile genauer erkennen. Vergleichspräparate!

Vergl. Ed. Späth, Pharm. Ctrlh. 1896. N. F. **17**, 542; — K. B. Lehmann, Arch. f. Hyg. 1893. **19**, 86; M. Gruber, Arch. f. Hyg. 1898. **24**, 228; Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1895, 155 (Gutachten in d. Mutterkornfrage).

Nachweis von Brandsporen. Isolierung mit der Bodensatzprobe. — Im Weizenmehle finden sich die Sporen des Weizen- oder Stinkbrandes (enthält Trimethylamin), Tilletia Caries und T. laevis; beide meist kugelig, mit dicker äußerer Membran (Exosporium), braungelb, ca. 0.017 mm im Durchmesser. T. Caries hat eine netzmaschige, T. laevis eine glatte Membran. — Im Roggenmehl selten T. secalis mit stark netzmaschigen Sporen, von 0.018—0.023 mm. — Im Gersten- und Hafer-, nicht selten auch im Weizen- und Roggenmehle finden sich die braunen, glatten, kleinen (0.005—0.008 mm) Sporen des Flugbrandes, Ustilago carbo. Ustilago maydis bewohnt den Mais, U. destruens die Hirse.

Nachweis von Kornrade, Agrostemma Githago (Caryophyllinae). Schwarze, meist nierenförmige, höckerige, bis 4 mm große Samen. Der Sitz des giftigen Bestandteiles der Kornrade, des Agrostemma-Sapotoxins, ist der Embryo. (Kruskal, Über Agrost. Githago. — Arb. d. pharmakol. Inst. Dorpat. 1891. **7**. — K. B. Lehmann, Arch. f. Hyg. 1893. **19**, 104.) Das weiße Nährgewebe enthält keulen- oder spindelförmige zusammengesetzte Stärkekörner, deren äußerst kleine Teilkörperchen Molekularbewegung zeigen. — Findet man in gröberen Mehlen die schwarzbraunen Fragmente der Samenschale (Bodensatzprobe), so sind diese leicht zu identifizieren (zackig-wellig gebuchtete, stark verdickte Oberhautzellen, die nach außen buckelartig vorspringen. Beobachtung in Chloralhydrat). Bei Abwesenheit von Schalenteilchen ist der Nachweis schwieriger, dann sind die charakteristischen Stärkekörner zu suchen, am besten in Glyzerinwasser, in dem sie nicht so leicht in ihre Teilkörnchen zerfallen. Schimper empfiehlt Beobachtung von Präparaten, die nur von oben beleuchtet werden. — Spergula arvensis hat ähnliche Stärkekörper.

Vergl. F. Beneke, Rep. anal. Chem. 1885. **5**, 220.

Die Samenschale der verschiedenen auch im Getreide vorkommenden Wicken ist mit der Schale der Kornrade nicht zu verwechseln, erstere hat keine Höcker. Mikroskopisch sind sie an den pallisadenartigen langen Oberhautzellen der Hülsenfruchtsamenschalen zu erkennen.

Beurteilung von Mehl.

1. Normale Mehle besitzen den reinen, von Schimmel- und Modergeruch freien charakteristischen Geruch der betreffenden Brotfrucht; der Geschmack ist neutral, d. h. tritt in keiner Richtung besonders hervor.

Mehle, welche modrigen, mulstrigen Geruch, kratzigen, bitteren Geschmack zeigen, viel Schimmelpilze, Bakterien oder Milben, gequollene oder mit Rissen und Höhlungen versehene Stärkekörner enthalten, sind als verdorben zu beanstanden.

2. Der Wassergehalt von Roggen- und Weizenmehl soll 15 %, derjenige von anderen Mehlsorten darf 18 % nicht überschreiten.

3. Der Aschengehalt (mit Einschluß des Mühlenstaubes) beträgt in Roggenmehlen 1—2 %, in Weizenmehlen 0.5—1.0 %, der Gehalt an in Salzsäure unlöslicher Substanz (Sand) soll bei Weizen- und Roggenmehlen 0.3 %, bei Leguminosenmehl 0.4 % nicht übersteigen.

Die groben, noch eben mit dem Anspruch auf Zollvergütung ausführbaren Weizenmehle haben einen weit höheren Aschengehalt, als die groben Ausfuhrroggenmehle, ebenso hat Weizenkleie meist einen höheren Aschengehalt als Roggenkleie. Bei Zweifeln, ob ein Mehl noch vergütigungsberechtigt ist, haben die Steuerbeamten dasselbe zunächst mit einem bei jedem Hauptsteueramt hinterlegten Muster, der sog. Type, hinsichtlich Farbe und Feinheit der Mahlung zu vergleichen. Bleiben dann noch Zweifel bestehen, so ist das Mehl vom Chemiker auf seinen Aschengehalt zu untersuchen. Als Grenzwert sind laut Beschluß des Bundesrates vom 20. Oktober 1897 festgestellt:

für Weizenausfuhrmehl . .	2.65 %	in der	Trockensubstanz,
„ Roggenausfuhrmehl . .	1.87 %	„ „	„
„ Weizen- u. Roggenkleie	4,10 %	„ „	„

Für Gerstenkleie wird nächstens wahrscheinlich ein Minimum von 5, ein Maximum von 8 % gefordert werden.

Für Kleie gilt dies nur bei der Einfuhr; eine aschenärmere, also mehlreichere Kleie muß als Mehl verzollt werden; im anderen Falle ist sie, wie alle anderen Futtermittel, frei.

4. Für den Säuregehalt sind mangels einheitlicher, exakter Prüfungsmethoden keine bestimmten Normen aufgestellt. A. Hilger und T. Günther geben folgende Grenzzahlen an: Weizenmehle normaler Beschaffenheit haben 0.004—0.023 %, Roggenmehle 0.023—0.045 % Säure, als Milchsäure berechnet.

Mehle von ausgewachsenem Roggen haben 0.059—0.112 % Säure und 0.512—1.09 % Maltose.

5. Unkrautsamen sollen in Mehlen nicht vorkommen; ein Gehalt an Mutterkorn von über 0.5 % ist zu beanstanden; kleine Stückchen Mutterkorn von der Größe der Roggenkörner lassen sich aus dem Getreide nicht beseitigen.

6. Zusatz von Alaun, Kupfer- und Zinksalzen sind, abgesehen von den gesundheitlichen Gefahren und ohne Rücksicht auf deren Menge, durchaus unstatthaft. Auch ein Bleigehalt des Mehles ist unter allen Umständen zu beanstanden.

7. Normale Weizenmehle enthalten nicht weniger als 25 % feuchten Kleber, der elastisch, zähe und stark dehnbar ist. Roggen und Gerste haben keinen ausziehbaren Kleber.

8. Die wasserbindende Kraft des normalen Weizenmehles beträgt bis zu 60 %, die des Roggenmehles bis zu 52 %; schlechte Mehle zeigen geringere wasserbindende Kraft als gute. Gute Mehle liefern einen elastischen, dehnbaren

Teig, der seine Form und Eigenschaften beim Liegen 24 Stdn. lang im wesentlichen beibehält; Mehle von ausgewachsenem Getreide oder sonst verdorbene Mehle geben einen weicheren, beim Dehnen leicht zerreißbaren Teig, der nach kurzem Stehenlassen an der Oberfläche glänzend, noch längerer Zeit schmierig wird, manchmal sogar auseinanderfließt.

Gutes Mehl gibt einen steifen, haltbaren Kleister, schlecht backendes gibt entweder keinen oder nur vorübergehend einen solchen, der bald zerfließt.

Bei der diastatischen Probe gibt normales Mehl trübe, schwer filtrierbare Flüssigkeiten, einen viel unveränderte Stärke enthaltenden Filterrückstand; schlecht backendes Mehl liefert klare Filtrate und einen aus Fett, Proteinstoffen und Rohfaser ohne wesentliche Stärkemengen bestehenden Rückstand. In dem Filtrat finden sich bei normalen Weizenmehlen 10—15% ihres Gewichtes an Maltose, in schlechten 30—50%; bei normalen Roggenmehlen 10—25%, bei schlechten 40—50% Maltose. Auch gegen Reagentien, wie Jodlösung, Tannin, Alkohol verhalten sich die Filtrate merkbar verschieden.

Die beste Auskunft über die Backfähigkeit eines Mehles gibt ein nach den Regeln der Bäckerei ausgeführter Backversuch.

4. Das Brot.[1]

Da die im Mehle enthaltenen Stärkekörnchen von den Verdauungssäften nur schwer angegriffen werden, also in rohem Zustande nicht verdaut werden, so muß das Mehl, um genossen werden zu können, zuvor eine Zubereitung durch Kochen oder Backen erfahren, wodurch die die Stärkekörner einhüllenden Zellen zersprengt und das Stärkemehl selbst unter Wasseraufnahme in Kleister umgewandelt wird. Das älteste und allgemeinste aus Mehl hergestellte Nahrungsmittel ist das Brot;[2] außerdem werden aus Mehl noch allerlei andere Mehlspeisen (Brei, Kuchen etc.) hergestellt.

Zur **Brotbereitung** benutzt man diejenigen Mehle, welche wegen ihres Gehaltes an Kleber mit Wasser gemengt einen bindenden Teig geben, also vorzugsweise Roggen und Weizen.[3] Der Kleber macht den Teig elastisch und gibt ihm die Befähigung, die durch Gärung entwickelte Kohlensäure festzuhalten, „aufzugehen" und locker zu werden. Die Bereitung des Brotes geschieht in folgender Weise:

Ein Drittel des zu verbackenden Mehles wird mit lauwarmem Wasser (Magermilch), etwas Kochsalz und einem Gärmittel (Lockerungsmittel) zu einem Teig „angemacht" und der Gärung überlassen („Gehen des Teiges").

Durch das Anmachen des Teiges werden Dextrin und Zucker (welche zugleich durch diastatische Prozesse noch vermehrt werden), sowie gewisse Eiweißkörper gelöst, die unlöslichen Bestandteile des Mehles (Stärke und Kleber) durchfeuchtet und aufgeweicht.

Dem aufgelockerten, gegangenen Teige wird nun mit der Hand oder in größeren Betrieben mittels Knetmaschinen (meist zylindrischen, mit Rührwerk versehenen Trögen) der Rest des Mehles ($^2/_3$) unter Zusatz des nötigen Wassers

[1] K. Birnbaum, Das Brotbacken, Braunschweig. — [2] „Brot, Brotwaren" heißen die aus Mehlen verschiedener Feinheitsgrade in der Bäckerei unter Anwendung von Lockerungsmitteln hergestellten Erzeugnisse. Vereinb. f. d. Deutsche Reich. — [3] Gerste, Hafer und Reis haben keinen Kleber.

eingeknetet. Dann läßt man den Teig entweder nochmals aufgehen, „zukommen", oder derselbe wird sofort „ausgewirkt", zu Broten geformt.

Um Brote von gleichem Gewichte zu erzielen (vorzugsweise bei Semmeln), bedient man sich der Teigteilmaschine (Apparate, in denen eine größere Menge Teig durch einen einfachen Mechanismus in eine Anzahl gleichgroßer Stücke zerschnitten wird).

Da der Teig durch das Auswirken wieder zusammengedrückt wird, werden die einzelnen Laibe in mit Kleie bestreuten Backschüsseln oder auf mit Leinwand (Backtüchern) belegten Brettern (bei Weißbrot) noch kurze Zeit am warmen Orte der Gärung überlassen. Die geformten Brote werden darauf in den Backofen gebracht, „geschossen", gebacken, nachdem zuvor noch die Oberfläche mit warmem Wasser bestrichen ist, um ein Springen der Kruste durch zu rasches Erhitzen zu verhindern. Auch nachdem das Brot fast fertig gebacken, wird es nochmals mit Wasser gestrichen. Das Wasser löst aus der Rinde Dextrin auf, welches der Kruste nach dem Trocknen den bekannten Glanz verleiht.

Die zum Backen geeignete Temperatur des Backofens liegt zwischen 200 bis 260°, je nach der Größe der Brotlaibe. Das Innere des Brotes erreicht nur eine Temperatur von etwa 100° C.

Die Lockerung des Teiges geschieht durch Gasentwicklung, hauptsächlich Bildung von Kohlensäuregas. Diese Kohlensäureentwicklung wird veranlaßt:

a) durch Sauerteig, d. i. der von in Gärung befindlichem Brotteig übergebliebene Rest, der bis zum nächsten Backen aufbewahrt wird und im frischen Teige sogleich die Gärung wieder einleitet. Das unter Verwendung von Sauerteig hergestellte Brot wird wegen seines Gehaltes an Essig- und Milchsäure „saures, gesäuertes" Brot genannt;

b) durch Hefe, Saccharomyces cerevisiae. Dieselbe hat bekanntlich die Eigenschaft, Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu spalten. Der Zucker (Maltose) ist in dem Mehle teils fertig gebildet vorhanden, teils entsteht er nach den Untersuchungen von C. Dünnenberger[1] durch die Wirkung eines im Mehl, auch schon in ungekeimten Cerealien enthaltenen, diastatischen Enzyms, des sog. Cerealins, welches die Stärke saccharifiziert. Mit Hefeteig hergestelltes Brot heißt Hefebrot;

c) durch reine Spaltpilzgärung, Bacillus elevans, welcher Kohlensäure und Wasserstoff produziert. Vergl. unten!

d) durch Zusatz von mineralischen Salzen, aus denen sich durch gegenseitige Einwirkung bei Herstellung des Teiges, beim Stehen oder Erwärmen des Teiges etc. Kohlensäure entwickelt. (Horsford-Liebigsches Backpulver: saures phosphorsaures Calcium, Natriumbikarbonat und Chlorkalium; Schnellhefe: Natriumkarbonat, Weinsäure, Weizen- und Reisstärke; Berliner Hefenmehl: 4 T. Weinstein, 2 T. doppeltkohlensaures Natrium, 1 T. Mehl etc.)

In Feinbäckereien wird auch durch Zusatz von aus Eiweiß geschlagenem Schnee eine Lockerung des Gebäckes erzielt. Der Schnee schließt viel Luft ein, die sich beim Backen ausdehnt und den Teig auseinander treibt. Beim sog. Blätterteig setzt das Fett dem Entweichen

[1] Bot. Centralbl. **33**, 245; Hilgers Vierteljahrsschr. 1888. **3**, 139.

der Wasserdämpfe Widerstand entgegen, wodurch ebenfalls eine Ausdehnung und Lockerung des Gebäckes erzielt wird; ähnlich (durch Verflüchtigung von Alkoholdämpfen) wirken Rum, Arac etc.

Verdorbenes Mehl, das keinen zähen Teig mehr bildet, erhält durch Zusatz von Alaun (3 g auf 1 kg), Kupfer- (0.05 g auf 1 kg) oder Zinkvitriol seine ursprüngliche Unlöslichkeit, sein Wasserverbindungsvermögen und seine Zähigkeit wieder, indem nach J. v. Liebig[1] die Eiweißkörper mit Tonerde, Kupferoxyd und anderen Oxyden schwerer Metalle unlösliche Verbindungen eingehen. Größere Mengen dieser Salze erschweren aber die Gärung und verhindern die Entwicklung der Hefe. Der Zusatz dieser Salze ist verboten, weil sie gesundheitsgefährlich sind, andererseits die Verwendung schlechten Mehles ermöglichen.

Über die **Organismen des Sauerteiges** (Bakterien, hefenartige Zellen, unter denen Alkoholhefe) und über deren Bedeutung für die Brotgährung gehen die Ansichten auseinander. M. Chicandard (Compt. rend. 1883. **96,** 1585; **97,** 616; 1891. **113,** 612) sowie V. Marcano (Compt. rend. 1883. **96,** 1733) halten ein Bakterium für das wirksame Ferment. L. Boutroux (Compt. rend. 1883. **97,** 117) schrieb die normale Brotgärung der gemeinsamen Tätigkeit von Bakterien und Sproßpilzen zu; nach späteren Untersuchungen jedoch (Compt. r. 1891. **113,** 203) hält er die Brotgärung wesentlich für eine normale Gärung des im Mehl präexistierenden Zuckers. E. Laurent (Bull. de l'Acad. royale de Belg. 1885. **10,** 765) betrachtet als eigentlichen Urheber der Brotgärung den Bacillus panificans, welcher nicht nur im Mehl, Kleie und Teig, sondern auch im Stuhl, überhaupt in der Natur sehr verbreitet ist und bei der normalen Brotgärung Kohlensäure, Essig-, Milch- und Buttersäure bildet, Kleber löst und Stärke in Dextrin verwandelt. In warmer Jahreszeit kann er auch das Brot fadenziehend und faulig machen. Nach G. Arcangeli (Atta della Società toscana. Pisa 1888. **9,** 22) wird die Brotgärung in erster Linie durch Saccharomyces minor vermittelt; auch nach C. Dünnenberger (l. c.) ist die normale Brotgärung eine alkoholische. W. L. Peters (Bot. Ztg. 1889, 405) fand im Sauerteige vier verschiedene Hefeformen, von denen die am häufigsten vorkommende mit kugelrunden Zellen identisch ist mit Sacch. minor; die zweite Art mit eiförmigen Zellen rief ebenfalls in gärungsfähigen Zuckerlösungen eine kräftige alkoholische Gärung hervor. Die dritte (Mycoderma vini) und vierte Form (Sacch. cerevisiae ähnlich) hält er für zufällige Funde, Verunreinigungen. Außerdem fand Peters fünf Bakterienarten, jedoch keine, welche alle Eigenschaften des Laurentschen B. panificans besaß; diese verteilen sich vielmehr auf die verschiedenen Bakterien. Vielleicht hat Laurent mit unreinen Kulturen gearbeitet. Nach Peters müssen als Erreger der Alkoholgärung des Sauerteiges die Saccharomycesarten in Anspruch genommen werden; die Sauerteigbakterien vermögen weder eine alkoholische Gärung hervorzubringen, noch überhaupt eine bemerkenswerte Gasentwicklung zu bewirken. Die Brotgärung ist in der Hauptsache eine Alkoholgärung. Die hierbei auftretenden Säuren sind auf die Lebenstätigkeit der Bakterien zurückzuführen; die Essigsäure verdankt dem Bakterium C, die Milchsäure dem Bakterium B ihre Entstehung; ein Buttersäure produzierendes Bakterium hat Peters nicht gefunden. Bakterium D ist imstande, Stärke zu lösen, Bakerium E vermag Eiweiß zu peptonisieren.

A. Wolffin, welcher dieser Frage nochmals näher trat (Inaug.-Diss. München 1894; Arch. f. Hyg. 1894. **21**) fand im Sauerteig neben verschiedenen gelegentlich vorkommenden Spaltpilzen absolut konstant nur eine Hefenart, Sacch. minor (Engel) und nur eine Bakterienart, Bac. levans (Lehmann und Wolffin), welche zu der Coligruppe gehört. Wolffin hat auch nachgewiesen, daß zur Ein-

[1] Ann. Chem. Pharm. **91,** 246.

leitung eines Gärprozesses im Mehle Hefe nicht nötig ist, sondern daß man Mehlteig mit alleiniger Hilfe des im Mehl und Sauerteige vorkommenden Spaltpilzes zum Aufgehen bringen kann; tatsächlich geschieht die in Norddeutschland vielfach übliche Brotbereitung ohne jeden Fermentzusatz.

Wir unterscheiden sonach jetzt drei Arten von Teiggärung:

1. Die reine Hefengärung, wie sie bei der Weißbrotbäckerei aus Mehl und Preßhefe fast in voller Reinheit durchgeführt wird;

2. die reine Spaltpilzgärung, durch Bac. elevans, wie sie in den Gegenden üblich ist, wo Mehl und Wasser allein der Gärung überlassen werden (Schrotbrotbereitung);

3. die combinierte Gärung durch Sacch. minor und Bac. elevans, wie sie bei der üblichen Schwarzbrotbereitung mit Sauerteig eingeleitet wird.

Siehe noch W. Holliger, Ctrlbl. f. Bakter. 1902 (II). **9**, 305 u. f.; Chem.-Ztg. 1902. **26**, Rep. 316.

Durch das **Backen des Brotes** wird bewirkt, daß sich die Gasblasen im Innern des Brotes vergrößern und den Teig weiter lockern; ein Teil der Gase (Kohlensäure und Alkohol) wird verflüchtigt, ebenso ein großer Teil des Wassers, besonders in der äußeren Schichte (der Rinde) des Brotes; das Albumin wird koaguliert; der Kleber verliert seine Elastizität und die Fähigkeit zu quellen und wird infolge der Einwirkung von Essig- und Milchsäure dunkel gefärbt; die bis dahin unverletzten Stärkekörner werden zersprengt, verkleistert und verfallen teilweise noch der Verzuckerung; ein Teil der Stärke, besonders der in den äußeren Partien des Brotes wird in Dextrin und Gummi umgewandelt; aus einem Teil des Zuckers entstehen Röstprodukte, welche dem Brot einen angenehmen, aromatischen Geschmack verleihen; die Hefefermente endlich und die Erreger der Milch- und Essigsäurebildung, sowie andere Mikroorganismen, welche eine Zersetzung des Mehles bezw. Brotes verursachen könnten, werden vernichtet.

Das Brot ist ausgebacken, wenn die Kruste hart und spröde und die Krume durch Verdunstung des Wassers und dessen Bindung an gewisse Teigbestandteile, und ebenso durch Gerinnung des Pflanzenalbumins elastisch, „gut aufgegangen", fest geworden ist.

Siehe noch: Harry Snyder und L. A. Voorhees, Studien über Brot und Brotbereitung. U. S. Dep. of Agric. Bull. 67, Washington 1899.

Brotsorten. Dieselben sind je nach der Art und Qualität des verwendeten Mehles sowie nach der Art der Zubereitung verschieden. So unterscheidet man die sog. Schrotbrote, zu deren Bereitung das ganze gemahlene Korn verwendet wird und Brote, hergestellt aus kleiefreien Mehlsorten. Grahambrot ist ein ungesäuertes, Pumpernickel ein gesäuertes Schrotbrot. Kommißbrot wird aus Roggen hergestellt, dem 15% Kleie beim Mahlen entzogen wurde. Der sog. „Schiffszwieback" ist ungesäuertes Brot aus kleiefreiem Mehl, das sog. Paderborner Brot ist ein ebenfalls aus kleiefreiem Mehl hergestelltes gesäuertes Brot. Weißbrot, Semmel etc. sind aus den feineren Weizenmehlen mit Wasser oder Milch, mit oder ohne Anwendung von Hefe als Lockerungsmittel hergestellt.

Die mittlere prozentische **Zusammensetzung** von Weizen- und Roggenbrot gibt J. König (l. c. II, 617) wie folgt an:

	Wasser	N-substanz	Fett	Zucker	N-freie Extraktstoffe
Feineres Weizenbrot .	35.59	7.06	0.46	4.02	52.56
Gröberes „ .	40.45	6.15	0.44	2.08	49.04
Roggenbrot	42.27	6.11	0.43	2.31	46.94
Pumpernickel . . .	43.42	7.59	1.51	3.25	41.87

	Holzfaser	Asche	In der Trockensubstanz N-substanz	Kohlehydrate
Feineres Weizenmehl .	0.32	1.09	10.96	87.79
Gröberes „ .	0.62	1.22	10.35	85.84
Roggenbrot	0.49	1.46	10.23	85.31
Pumpernickel . . .	0.94	1.42	13.43	79.74

Veränderungen des Brotes beim Aufbewahren; fehlerhafte Beschaffenheit des Brotes. Wird Brot längere Zeit aufbewahrt, so verliert es Wasser und wird **„altbacken"**. Der veränderte Geschmack des altbackenen Brotes ist nicht die Folge des Wasserverlustes, da man solchem Brote durch Erwärmen auf 70° den frischen Geschmack wiedergeben kann, wobei doch keine Wasseraufnahme, eher noch ein weiterer Verlust an Wasser stattfindet. v. Bibra[1] nimmt an, daß frisches Brot einen großen Teil des Wassers frei enthält, daß aber beim Liegen des Brotes dies Wasser mit der Stärke oder vielleicht dem Kleber bei niederer Temperatur eine chemische Verbindung eingeht; ist dies geschehen, so heißt das Brot altbacken. Wird nun das Brot auf etwa 70° erwärmt, so wird das Wasser wieder frei, die Krume erhält wieder ihre Geschmeidigkeit, das Brot wieder seinen frischen Geschmack.

Das Brot ist infolge seines hohen Wassergehaltes und seines Gehaltes an löslichen N-Substanzen und Zucker ein guter Nährboden für verschiedene Pilze. Wird es daher an feuchten, wenig gelüfteten Orten aufbewahrt, so tritt **Schimmelbildung** ein, es erscheinen auf demselben bald Pilzwucherungen in allerlei Farben. Nach Rochard[2] und Ch. Legros wird die weiße Färbung durch Mucor mucedo und Botrytis grisea, die schwarzen Flecke durch Rhizopus nigricans, die grüne Färbung durch Aspergillus glaucus und Penicillium glaucum, die orangegelbe Farbe nicht von Oidium aurantiacum, sondern einer Entwicklungsform des Mucor mucedo, dem Thamnidium, verursacht. Das Auftreten roter Punkte auf Brot (Hostien) ist durch die Anwesenheit von Micrococcus prodigiosus bedingt; bei 38—40° C. gezüchtet erzeugt dieser Pilz keinen Farbstoff.

[1] v. Bibra, Die Getreidearten u. das Brot. Nürnberg 1860; Birnbaum l. c. 284. — [2] Annal d'hygiène. Ser. 2. **40**, 40.

Das Schimmeln des Brotes beruht auf einer Infektion von außen, da die im Mehl und Teig vorhandenen Schimmelsporen die Backhitze nicht überdauern. Das Schimmeln verläuft unter einem bedeutenden Verlust an Kohlehydraten (unter Bildung von Kohlensäure), somit auch unter erheblicher Gewichtsabnahme des Brotes. Es verbleibt ein an Protein und den übrigen Bestandteilen (exklusive Kohlehydraten) reicher Rückstand. Das Eiweißmolekül wird teils zu in Wasser löslichen Stickstoffverbindungen (Amiden) gespalten; Peptone werden nicht gebildet, auch kein Ammoniak.

Vergl. A. Hebebrand, Hyg. Rundsch. **2**, 1057; Dietrich, Ber. über d. 11. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Regensburg 1892, 93; E. Welte, Arch. f. Hyg. 1895. **24**, 84.

Zuweilen wird Brot bezw. dessen Krume in eine bräunliche, klebrige, **fadenziehende**, d. h. zu dünnen Fäden ausziehbare, widerlich süßlich-säuerlich riechende Masse umgewandelt. Diese Brotkrankheit wurde von E. Laurent[1] auf die Tätigkeit eines sich schon auf dem ganzen Korn findenden Bazillus, der beim Mahlen in das Mehl übergeht, von ihm Bacillus panificans genannt, zurückgeführt. Kratschmer und Niemilowicz[2] erkannten als Urheber derselben den gewöhnlichen Kartoffelbazillus, Bac. mesentericus; nach ihren Untersuchungen ist der von Laurent Bacillus panificans genannte Pilz mit dem Bacillus mesentericus der Kartoffel identisch. Auch spätere Forscher (J. Vogel, Ztschr. f. Hyg. 1897. **26**, 398; A. Juckenack, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 786 u. a.) bestätigten, daß die Erreger dieser Brotkrankheit zur Gruppe der Kartoffelbazillen gehören, deren Sporen die Backtemperatur überleben, im Gegensatze zu den Schimmelpilzsporen. — Das zersetzte Brot zeigt alkalische Reaktion. Die Zersetzung beruht auf einer Umwandlung des Klebers und Bildung von Albumosen und Peptonen, welch letztere gesundheitsschädigende Wirkungen ausüben können, zumal wenn neben der Bildung von Peptonen noch eine Bildung von Toxinen einhergeht. — Das seltene Auftreten der Krankheit bei der großen Verbreitung des Kartoffelbazillus wird durch die seinem Wachstum ungünstige, stark saure Reaktion des Teiges erklärt. Siehe noch J. Tillmanns, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. **5**, 737.

Eine **fehlerhafte** Beschaffenheit des Brotes kann auch durch die für die Mehle S. 237 aufgeführten Verhältnisse oder durch einen falsch geleiteten Fermentations- oder Backprozeß verursacht werden (Auftreten von Wasserstreifen, Loslösen der Krume, dichte, porenarme Beschaffenheit, übermäßige Säure, Einfluß schlechter Fette etc.).

Die **Verdaulichkeit des Brotes** hängt von verschiedenen Faktoren ab, namentlich von der Porosität und dem Gehalte desselben an Kleie. Je lockerer das Brot ist, desto leichter ist es den Verdauungssäften zugänglich. Ganz frisches Brot, das sich beim Kauen leicht zu Klumpen ballt, ist daher unzuträglich. Enthält das Brot viel Kleie, so mundet es zwar besser, allein durch die Cellulose wird die Darmwandung gereizt, der Durchgang des Speisebreies durch den Darm beschleunigt und

[1] Bull. de l'Acad. roy. belg. Ser. 3. **10**, 763; Hilgers Vierteljahrsschr. 1886. **1**, 222. — [2] Med. chem. Rundsch.; Hilgers Vierteljahrsschr. 1889. **4**, 305.

daher die Ausnutzung eine geringere. Es zeigen dies die von G. Mayer[1] und M. Rubner[2] ausgeführten Ausnutzungsversuche.[3]

Bei G. Mayers Versuchen wurde Weißbrot (Semmel) bis 94.4%, der N bis auf 80.1% ausgenutzt, Pumpernickel nur bis auf 80.7%, der N desselben bis auf 57.7%.

Bei den Versuchen von Rubner wurde Weißbrot bis auf 96.3%, der N bis auf 81.3%, Schwarzbrot nur bis auf 85%, der N desselben nur bis auf 68% ausgenutzt.

Wenn auch das kleiehaltige Brot mehr Eiweiß enthält als das kleienfreie, so wird trotzdem durch ein gewisses Quantum des letzteren dem Körper mehr Eiweiß zugeführt als durch das gleiche Quantum des ersteren. Um Kleiebrot verdaulicher zu machen, ist eine möglichst feine Vermahlung dringend erforderlich.

G. Menicanti und W. Praußnitz[4] fanden, daß die Menge des ausgeschiedenen Kotes nach Aufnahme von mit Hefe gebackenem Brot geringer ist, als nach dem Genuß von mittels Sauerteig hergestelltem Brote aus demselben Mehle. Weizenbrot wird am besten, Brot aus einem Gemisch von Weizen- und Roggenmehl weniger gut, Brot aus Roggenmehl am schlechtesten ausgenutzt. Die Dekortikation des Getreides bietet nicht die ihr nachgerühmten Vorteile; die dekortizierten Körner können nicht vollständig zu Mehl vermahlen werden. Infolge der feinen Vermahlung dekortizierter Körner ist die Kotmenge nach Genuß von Brot aus dekortiziertem Getreide eine geringere; der dabei ausgeschiedene Kot stammt größtenteils von den Darmsäften, aber nicht von den unresorbierten Nahrungsteilen. Lockeres, poröses Brot wird leichter resorbiert als festes schweres Brot, welches den Darm zur Abscheidung einer größeren Menge von Darmsäften anregt.

K. B. Lehmann[5] konstatierte bei sauerem Brot eine bessere Ausnutzung, als bei nicht oder nur wenig sauerem.

Siehe auch: Chas. D. Woods und L. H. Merill, Die Verdaulichkeit u. d. Nährwert von Brot. U. S. Dep. of Agric. Bull. 85. Washington 1900; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 42. 374. 757.

Das Brot ist demnach ein hervorragendes Nahrungsmittel; um auch eine Nahrung zu sein, muß jedoch, da in demselben die Kohlehydrate in sehr großer Menge vorhanden sind, eine gewisse Menge Fett in Form von Butter, Speck etc., ebenso Eiweiß zugegeben werden; eine Beigabe von Obstmus oder Syrup ist nicht praktisch, da sie nur noch die Menge der Kohlehydrate erhöht.

Um die Nährkraft des Brotes zu erhöhen, sucht man den Proteingehalt desselben durch Zusätze zu vermehren. Solche Zusätze sind: ab-

[1] Ztschr. f. Biolog. 1871. **7**, 1. — [2] Das. 1879. **15**, 150. — [3] Voit, Physiol. des allgem. Stoffwechsels, 469. — [4] Ztschr. f. Biologie. 1893, 328. — [5] K. B. Lehmann, Reformen auf dem Gebiete der Brotbereitung. Vortrag. Bericht über d. 18. Vers. d. deutschen Ver. f. öffentl. Gesundheitspflege. Würzburg 1893.

gerahmte Milch anstatt Wasser, präpariertes, von seinem bitteren Geschmack befreites Erdnußmehl (Nördlinger), Aleuronat, Weizenkleber, ein bei der Weizenstärke gewonnenes Nebenprodukt (Hundhausen).

Vergl. G. Baumert, Über das Keilsche Verfahren zur Gewinnung von Stärke und Kleberteig f. Bäckereizwecke. Ztschr. f. angew. Chem. 1900, 805.

Die Ausnutzung von Mais und Reis, welche in einigen Ländern in sehr großen Massen zur Herstellung von Nahrungsmitteln verbraucht werden, ist der der Präparate aus Weizenmehl sehr ähnlich.[1]

Untersuchung des Brotes.

Die Untersuchung des Brotes auf seine Zusammensetzung, auf Verfälschungen und Verunreinigungen ist im allgemeinen dieselbe wie die des Mehles.

1. Der **Wassergehalt** wird durch Trocknen von 5—10 g vorgetrockneter und dann zu Pulver zerriebener Krume bei 105° — oder durch Trocknen der Krume bei ganz langsamer Steigerung der Temperatur — bestimmt.

2. Die in bekannter Weise hergestellte **Asche** ist auf Salz, event. auf Alaun, Kupfer- und Zinksalze zu prüfen.

3. **Bestimmung des Säuregehaltes.**

K. B. Lehmann[2] titriert den wäßrigen Brotbrei (50 g Krume in ca. 200 ccm Wasser) mit $^1/_4$ N.NaOH (Phenolphtalein als Indikator) und drückt den Säuregehalt des Brotes durch die Anzahl ccm Norm.-NaOH aus, welche zur Titration von 100 g Krume erfordert werden.

Man kann auch 50 g Brot mit heißem Wasser (etwa 200 ccm) behandeln (schütteln), etwa 1 Stde. stehen lassen, auf 250 ccm auffüllen und einen aliquoten Teil mit Natronlauge titrieren. — Will man die Säure als Milchsäure berechnen, so ist 1 ccm Normallauge = 0.09 Milchsäure zu setzen.

4. **Nachweis von Alaun, Blei, Kupfer und Zinksalzen.**

Zum Nachweise von Alaun taucht man das Brot 6—7 Min. in Kampecheholztinkur (durch Digerieren von 5 g Kampecheholz mit 100 ccm 96 proz. Alkohol erhalten) und drücke es aus. Nach 2—3 Stdn. zeigt das Brot bei Alaunzusatz eine violette Färbung. Siehe auch bei „Mehl".

Blei, Kupfer und Zink werden in der Asche nachgewiesen. Siehe bei „Mehl".

5. **Bestimmung der gesamten Nährstoffe.**

Siehe bei „Mehl". — Zum Zwecke der Fettbestimmung ist vor der Extraktion mit Äther eine Inversion bezw. eine Lösung des das Fett umschließenden Dextrins und der Stärke nötig (Mats Weibull[3]). Man verfährt dabei nach E. Polenski[4] wie folgt:

In einer 200 ccm fassenden Glasstöpselflasche werden 10 g Brotpulver mit 50 ccm Wasser und 1 ccm HCl (1.124) gemischt; durch $1^1/_2$stündiges Einstellen

[1] Voit, Physiol. d. allg. Stoffw. 474. — [2] Arch. f. Hygiene 1894. **19**, 363. — [3] Ztschr. f. angew. Chem. 1892, 450. — [4] Arb. d. Kaiserl. Ges.-Amt. 1893. **8**, 678.

des lose verschlossenen Gefäßes (Rückflußkühler!) in kochendes Wasser wird die Stärke invertiert. Man versetzt sodann die noch heiße Flüssigkeit vorsichtig mit 1 g gepulvertem Marmor und schüttelt nach dem Erkalten mit genau 50 ccm Chloroform 15 Min. lang aus. Nach 24 stündigem Stehen führt man eine 25 ccm-Pipette in die klare Chloroformlösung (Einblasen in die Pipette, so lange sich deren Spitze in der überstehenden, wäßrigen Flüssigkeit befindet), entnimmt 25 ccm der Chloroformlösung, filtriert diese durch ein mit Chloroform angefeuchtetes Filter, wäscht das Filter mit Chloroform aus, verdunstet das Filtrat, trocknet den Rückstand bei 105° C. und wiegt.

6. **Mikroskopische Prüfung.** Dieselbe ist, da die Stärkekörner und Gewebselemente durch die Zubereitung verändert wurden, eine schwierige und unsichere; es ist daher möglichst die Einsendung des verwendeten Mehles zu beantragen.

Die Verunreinigungen lassen sich meist nach vorherigem Einweichen des Brotes oder nach anderweitiger Vorbereitung (siehe bei „Mehl") noch erkennen.

Beurteilung des Brotes.

1. Das Brot soll aus reinem, gutem Mehle und unter Benutzung guter Hefe oder guten Sauerteiges hergestellt sein. Es soll angenehmen Geruch und Geschmack zeigen; es soll gut aufgegangen, gleichmäßig braun sein und eine harte, nicht rissige Kruste haben; die Krume soll nicht sauer (Verwendung von zu viel oder zu altem Sauerteig) und speckig (ungenügendes Durchkneten des Teiges, zu wäßriger Teig; Verwendung feuchten Mehles oder von Mehl aus gekeimtem Korn) sondern locker und elastisch sein und keine unzersetzten Mehlklötzchen enthalten. Auch durch den Zusatz alter, getrockneter Brotreste, welche bereits diverse Luftarten eingesogen haben, vielleicht gar schon schimmelig waren, wird das Brot verschlechtert und ungenießbar (Täuschung des Publikums, das reines Brot, ohne derartige Zusätze, erwartet. Vergl. Gerichtsentsch. in d. Veröff. d. Kaiserl. Ges.-Amtes 1888, 696; 1890, 553. 554).

Schimmeliges Brot besitzt geringeren Nährwert und ist wegen seines widerlichen Geruches und Geschmackes unappetitlich, ekelhaft, verdorben; dasselbe ist, ebenso wie schmieriges, fadenziehendes oder anderweitig verdorbenes Brot, zu beanstanden.

2. Der Wassergehalt der Krume darf 40—45 % nicht übersteigen.

3. Der Aschengehalt des Brotes unterliegt je nach dem Zusatze von Kochsalz und dem Feinheitsgrade des verwendeten Mehles großen Schwankungen; derselbe soll jedoch nach Abzug des Kochsalzgehaltes 2.5 % nicht überschreiten.

4. Für den Säuregehalt sind noch keine bestimmten Grenzen festgesetzt. K. B. Lehmann[1] bezeichnet 3—5 ccm Norm.-Alkali für 100 g Brot als erwünscht, 7—10 ccm als oberste noch zu tolerierende Grenze.

[1] Arch. f. Hyg. 1893. **19**, 363.

5. Zusätze von Alaun, Kupfer- oder Zinksalzen sind aus gesundheitlichen Erwägungen zu beanstanden.

6. Die Verwendung von Mineralölen (Brotöl) bei der Herstellung von Backwaren ist unstatthaft. Gegen die Verwendung sauberen, präparierten Holzstreumehles (statt Kleie) läßt sich kaum etwas einwenden.

5. Stärkemehle, präparierte Mehle, Kindermehle, Mehlkonserven.

1. Stärkemehle.

Unter Stärke, Stärkemehl versteht man in gewissen Pflanzenteilen gebildete und aus diesen fabrikmäßig in möglichster Reinheit gewonnene, geformte Kohlehydrate, mikroskopische Körnchen von verschiedener Gestalt, die aus zahlreichen aneinander gelagerten Schichten bestehen.

Die Stärkemehle bilden weiße, lockere Pulver mit ca. 20 % Wassergehalt. Je nach ihrer Herkunft unterscheidet man Kartoffel-, Weizen-, Mais-, Reis- etc. Stärke.

Die Gewinnung der Kartoffelstärke ist eine einfache, rein mechanische. Die sorgfältig gewaschenen Kartoffeln werden auf „Reiben" mittels Walzen zu einem Brei zerkleinert, aus welchem auf Siebvorrichtungen die Stärke durch Aufspritzen von Wasser ausgewaschen, von den Zelltrümmern und -fasern, der „Pülpe", getrennt wird. Die abgelaufene „Stärkemilch" läßt man in Cementgruben absitzen; oder man läßt dieselbe über lange, schwach geneigte Flächen, „Fluten, Rinnen", fließen, auf denen die Stärke sich absetzt, während die Fasern vom Fruchtwasser fortgeschwemmt werden. Zur weiteren Reinigung rührt man die Stärke in Quirlbottichen in Wasser auf, läßt absitzen und trennt die auf der unteren rein weißen Stärke abgelagerte Schmutz- oder Schlammstärke durch Abschaben, Schneiden etc. Die so gewonnene „grüne" Kartoffelstärke mit ca. 45 % Wasser wird meist direkt auf Dextrin und Dextrose verarbeitet. Das weitere Entwässern und Trocknen der Stärke geschieht in Zentrifugen und schließlich in Trockenstuben bei niederer Temperatur (bis 75° C.), (um Verkleisterung zu vermeiden).

Nach der Völkerschen Methode (mit Vorteil bei krankem Rohmaterial angewendet) werden die Kartoffeln vor dem Vermahlen in Scheiben zerschnitten und in größeren Haufen einem Fermentations(Verrottungs-)prozesse unterworfen.

Umständlicher ist die Gewinnung der Stärke aus Cerealien wegen der zu beseitigenden N-haltigen Stoffe, welche entweder durch Gärung zerstört oder durch Chemikalien gelöst werden müssen.

Beim Weizen geschieht die Entfernung des Klebers nach dem älteren Verfahren durch 10—14tägiges Gärenlassen des gequellten und zerquetschten Weizens bei 15—20° C. (Halle sches Verfahren). Hier wird der Kleber durch die bei der sauren Gärung entstandenen Säuren (Essigsäure, Milch- und Buttersäure), sowie durch bakterielle Einwirkung teils gelöst, teils so verändert, daß er leicht von der Stärke getrennt werden kann. Nach beendeter Gärung muß das Sauerwasser, zur Verhütung fauliger Gärung, rasch abgelassen werden. Der Rückstand wird mit reinem Wasser gewaschen, die Stärkemilch in rotierenden Waschtrommeln mit Siebwandung ausgeschleudert und in Bottichen absetzen gelassen etc.

Nach dem neueren Verfahren von Martin wird Weizenmehl zu einem Teige angeführt und aus diesem die Stärke durch Auswaschen mit Wasser auf siebartigen Vorrichtungen gewonnen.

Mais wird in Wasser mit 0.25—0.30 SO_2-Gehalt oder der entsprechenden Menge Natronlauge eingequellt, dann zerkleinert und ähnlich wie Weizen behandelt.

Reis wird vor dem Vermahlen 24 Stdn. mit schwacher Natronlauge (0.3 bis 0.5 %) behandelt.

Das westindische Arrowroot wird aus den Wurzelknollen von Pfeilwurzarten (Maranta arundinacea) gewonnen, ostindisches Arrowroot aus den Wurzelknollen von Curcumaarten; brasilianisches Arrowroot (Tapioka, Maniok, Kassave) aus den Wurzeln einer Euphorbiacea, Manihot utilissima.

Vergl. den Artikel „Stärke" in den Jahresber. für Agrikulturchemie, bes. 1893. 1894. 1995. 1896.

Sago ist teilweise verkleisterte, zu Körnchen geformte (Durchtreiben des feuchten Satzmehles durch Siebe) und getrocknete (in Pfannen erhitzte) Stärke. Der echte ostindische Sago wird aus dem stärkereichen Stammmarke mehrere Palmen, besonders Sagus Rumphii hergestellt.

Tapioka ist brasilianischer Sago, verkleisterte Maniokstärke.

Der deutsche oder inländische Sago wird aus Kartoffelstärke hergestellt.

Die Stärkekörner des Sago zeigen sich unter dem Mikroskope verquollen und die Kernhöhle erweitert.

2. Präparierte Mehle.

Als sog. präparierte Mehle kommen eine große Anzahl Präparate in den Handel; es sind meist feine Mehle oder Mehlmischungen, die mit den verschiedenartigsten Zwecken dienenden Substanzen gemischt sind [Liebigs Backmehl: Weizenmehl mit ca. 1 % Liebigschen Backpulver (Natriumbicarbonat und saures phosphorsaures Calcium); Liebigsches Puddingmehl: Mehl mit Gewürzen und einem Gärmittel (Eierpulver, Mandelmehl)]; ferner Mischungen, welche den weitgehendsten Ansprüchen in Bezug auf Nährwert, Geschmack, Schnelligkeit der Zubereitung, Billigkeit (?) entsprechen sollen. Hierher gehören die präparierten Hafer- und Leguminosen-Mehle (Mischungen von Leguminosen- und Getreidemehl) von Knorr-Heilbronn, Hartenstein & Co.-Chemnitz, J. Maggi & Co.-Kempthal, ferner die Suppentafeln (Leguminosenmehle mit Salz und Gewürz), die Suppenmehle (Mehle mit Gewürz) von J. Maggi & Co.; Tapioka Julienne-Reis und Suppenkräuter; Grünkernextrakt ist aus unreifem Spelz bereitet.

Der Proteingehalt der Suppenmehle wird öfter durch Zusatz von Aleuronat (der bei der Weizenstärkefabrikation gewonnene Kleber) oder von Tropon (Finkler) wesentlich gesteigert.

Dextrinmehle sind präparierte Mehle, in denen die Stärke zum Teil in Dextrin und Traubenzucker übergeführt ist. Das Mehl wird mit schwach saurem Wasser durchfeuchtet oder mit wäßrigem Malzauszug geknetet, getrocknet und gemahlen. Die festen Malzextrakte von Gehe & Co.-Dresden, Ed. Löfflund und M. Koch-Stuttgart, P. Liebe-Dresden werden durch Eindunsten des wäßrigen Extraktes gekeimter Gerste im Vakuum gewonnen. In diesen ist ebenfalls die Stärke durch Diastase in Dextrin und Zucker verwandelt.

Über die Mischungen von Mehl mit Fleisch, Fleischextrakt, Fett und Gewürzen, die sog. Suppenkonserven siehe Seite 84.

Über die Zusammensetzung dieser Präparate siehe bei J. König l. c. 196 u. 529.

Paniermehl ist getrocknetes und gemahlenes Weißbrot. Die Herstellung desselben aus unsauber aufbewahrtem oder verdorbenem Brot, aus Brotabfällen, sowie die Färbung desselben ist unappetitlich und unstatthaft.

3. Kindermehle.

Kindermehle sind meistens Gemische von kondensierter Milch mit präparierten Mehlen; einige bestehen auch nur aus präparierten Mehlen. Der Umstand, daß diese Mehle z. T. noch recht beträchtliche Mengen (50 % und mehr) unveränderter Stärke enthalten, läßt es nicht ungerechtfertigt erscheinen, wenigstens für die ersten 10—12 Wochen des Lebens den Gebrauch dieser Milchsurrogate absolut zu verurteilen, für das spätere Säuglingsalter dieselben aber nur im Notfalle zu verwenden. Der Preis dieser Fabrikate steht durchweg in keinem Verhältnis zu ihrem Werte, ist andererseits auch nicht durch die Art der Fabrikation bedingt.

Analysen der bekanntesten Kindermehle sind von J. König (l. c. I, 421 u. II, 363) mitgeteilt; siehe ferner bei Blauberg, Arch. f. Hyg. 1896. **27**, 119 u. 1898. **30**, 125.

Die Untersuchung der Kindermehle erfolgt nach den bei „Mehl und Milch" angegebenen Methoden und hat sich zu erstrecken auf die Feststellung des Gehaltes an Wasser, Eiweiß, Fett, Kohlehydraten (löslichen und unlöslichen), Holzfaser, Asche mit Phosphorsäure.

Das Mischungsverhältnis von Milch und Mehl erfährt man annähernd aus dem Fettgehalt. Die Mehle enthalten durchschnittlich nur 0.5 % Fett; enthält ein Kindermehl nun 3—4 % Fett, so sind auf 100 T. Mehl 10 T. trockne Milch oder 80—96 T. frische Milch zugemischt worden.

Die Bestimmung der Menge löslicher und unlöslicher Kohlehydrate erfolgt nach N. Gerber und Radenhausen[1].

a) Bei diastasierten Kindermehlen werden 3—5 g des entfetteten Kindermehles mit dem 10fachen Gewichte Wasser angerührt, ca. 3 Stunden bei 70—75° C. digeriert, zu der Lösung unter stetem Umrühren 100 ccm Weingeist von 50 % zugesetzt und so lange stehen gelassen, bis die Lösung klar ist; dann wird mit Hilfe der Saugpumpe filtriert und der Rückstand vollständig mit 50proz. Weingeist (mindestens 100 ccm) gewaschen, das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen (250 oder 500 ccm) gebracht, hiervon ein aliquoter Teil zunächst im Becherglase auf $^1/_4$ seines Volums verdampft und, falls ein flockiger Niederschlag von Albuminaten etc. entsteht, nochmals filtriert; zuletzt verdampft man die

[1] N. Gerber, Untersuchung der Milcharten u. Kindermehle, 81.

Lösung in einer vorher gewogenen Platinschale, trocknet bei 100—105° C. bis zur Gewichtskonstanz, wägt und äschert ein. Die Menge des Extraktes minus Asche = Menge der löslichen Kohlehydrate.

b) Bei den gewöhnlichen Kindermehlen werden ebenfalls 3 bis 5 g der entfetteten Substanz mit dem 10fachen Gewichte Wasser vermischt, 5 Minuten unter stetem Umrühren gekocht, nach dem Erkalten 100 ccm Weingeist von 50% zugegeben, anfangs wiederholt umgerührt und dann absitzen gelassen; hierauf wird die Lösung abfiltriert, der Rückstand wiederholt mit 50grädigem Alkohol ausgewaschen, das Filtrat auf ein bestimmtes Volum gebracht und weiter wie sub a verfahren.

c) Den hierbei verbleibenden Rückstand kann man gleich zur Bestimmung der unlöslichen Kohlehydrate (Stärke) benutzen; man bringt ihn noch feucht in einen Kolben von 400 ccm Inhalt, übergießt ihn mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure und erwärmt 3 Stdn. lang in siedendem Wasser. Nachdem sich der unangegriffene Teil abgesetzt hat, filtriert man in einen Literkolben, wäscht, neutralisiert mit Natronlauge, füllt auf 1000 ccm auf und schüttelt durch. Sollten sich nach der Neutralisation Flocken abscheiden, so filtriert man durch ein trocknes Filter und titriert oder fällt einen aliquoten Teil mit Fehlingscher Lösung. Durch Multiplikation der gefundenen Dextrose mit 0.9 ergibt sich die Menge Stärke.

Auch die mikroskopische Untersuchung der Kindermehle ist stets durchzuführen. (Prüfung auf unveränderte Stärke.)

Beurteilung. Kindermehle sollen einen frischen, angenehmen Geruch und Geschmack besitzen; sie sollen möglichst sterilisiert und in geeigneter Packung (am besten in Glasdosen mit luftdichtem Verschluß) in den Handel gebracht werden. Zu ihrer Herstellung darf nur tadelloses Material verwendet sein. Der Wassergehalt betrage höchstens 7%, der Fettgehalt liege nicht unter 4%; das Fett soll nur der Milch entstammen und nicht ranzig oder sauer sein. Der Gehalt an löslichen Kohlehydraten im Verhältnis zu den unlöslichen soll ein möglichst hoher sein; Cellulose darf nur in Spuren vorhanden sein. Auffallend hohe Aschenmengen erfordern eine nähere Prüfung. — Vergl. auch die Anforderungen an Mehl und Milch. Siehe noch Pharm. Ctrlh. 1901, 663.

4. Mehlkonserven.

Teigwaren (Nudeln, Maccaroni, Suppeneinlagen).

Diese Produkte werden aus sehr kleberreichem Weizen, Gries oder Mehl (Hartweizen, Triticum durum) hergestellt; der mit wenig heißem Wasser angerührte Teig wird mit (auch ohne) Zusatz von Eiern und Salz geknetet, durch bestimmte Formen gepreßt und scharf getrocknet. In neuerer Zeit stellt man auch durch Zusatz von Weizenkleber zum Mehl des gewöhnlichen Weizens gute Nudeln her.

Nach M. Rubner[1] wurden Maccaroninudeln mit Fett und Kochsalz gegeben bis auf 4.3 % ausgenutzt und zwar Stickstoff bis auf 17.1 %, Fett bis auf 5.7 %, Kohlehydrate bis auf 1.2 %.

Die **Untersuchung** der Nudeln wird im allgemeinen wie die des Mehles ausgeführt. Der Wassergehalt wird in ca. 10 g gemahlener Substanz bestimmt; die Trockensubstanz wird sodann zur Bestimmung des Aschengehaltes verwendet. Prüfung der Asche auf Konservier-salze (Borsäure u. s. w. von käuflichem, haltbar gemachtem Eigelb). Beim Veraschen zum Zwecke der Phosphorsäurebestimmung muß ein Alkalizusatz zur Substanz stattfinden, um event. Verluste zu vermeiden.[2] Die Stickstoffbestimmung wird in üblicher Weise nach Kjeldahl ausgeführt. $N \times 6.25 = N$-Substanz.

Von besonderer Bedeutung ist in den letzten Jahren die Untersuchung der Nudeln bezw. Teigwaren auf künstliche Färbung und auf Eiergehalt geworden.

Bei Teigwaren unterscheidet man Wasserware und Eierware; beide Produkte werden in neuerer Zeit künstlich gelb gefärbt, zum Zwecke der Täuschung des Publikums mit dem Scheine einer besseren Beschaffenheit versehen. Da die gelbe Farbe der Teigwaren von Natur aus nur der Eierware eigentümlich ist und das Publikum aus der mehr oder weniger gelben Farbe einen Schluß auf einen größeren oder geringeren Eigehalt zieht, wird durch die künstliche Gelbfärbung der Wasserware eine Eiware, durch Färbung einer Eiware ein größerer Eigehalt, eine bessere, wertvollere Qualität vorgetäuscht; außerdem wird es dem Publikum unmöglich, den wirklichen Charakter der vorgelegten Ware zu erkennen.

Da eine Deklaration (welche vor Bestrafung nach dem Nahr.-Ges. schützen würde) gewöhnlich ihren Zweck verfehlt (undeutliche, unverständliche, versteckte etc. Dekl.[3]), so wäre eine Behandlung nach § 367[7] des R.Str.G. das einzig richtige Mittel, diesem Unfuge zu steuern.

Das Färben der Teigwaren geschieht durchweg mit Teerfarben, hauptsächlich Naphtolgelb S = dinitronaphtolsulfosaures Kalium, seltener mit Orleans, Safran oder Curcuma; zuweilen soll auch Pikrinsäure, Dinitrokresol (Viktoriagelb), Dinitronaphtol (Martiusgelb) zum Färben verwendet worden sein.

Nachweis künstlicher Färbung. 15—20 g werden gemahlen, mit Alkohol von 50 Vol.-Proz. übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Man filtriert, versetzt einen Teil des Filtrates mit etwas Weinsäure und färbt in demselben einen Wollfaden aus (Einengen auf dem Wasserbade). Den Rest des Filtrates kann man eindampfen und nach F. Coreil[4] prüfen.

Bringt man zu dem Rückstande oder besser auf die gefärbte Wolle etwas konz. Schwefelsäure, so tritt ein 1. Farbenwechsel: Man hat es zu thun mit a) Safran, wenn die Färbung blau oder rasch vorübergehend blau ist; b) mit Orleans, wenn die Färbung indigoblau und beständig ist; c) mit Tropäolin, wenn die Färbung rot, violettrot oder braungelb erscheint.

---

[1] Ztschr. f. Biologie 1879, 115; 1880, 119. — [2] Vergl. A. Juckenack, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 905; 1900. **3**, 15. — [3] Z. B. „eigelbe Nudeln", „ges. gef." (gesetzlich gefärbt). — [4] Journ. Pharm. et Chim. 1888. **18**, 394; Hilgers Vierteljahrsschr. 1888. **3**, 378.

2. Tritt kein Farbenwechsel ein, so ist a) Kurkuma an der Braunfärbung des Rückstandes mit Alkali und mit Borsäure zu erkennen; b) Pikrinsäure an der Pikraminsäurereaktion (Rotfärbung beim Erwärmen mit Cyankali in alkalischer Lösung); c) bei Martiusgelb löst sich der Farbstoff nicht in kaltem, wohl aber in heißem Wasser; in der Lösung erzeugt Kali keinen, Salzsäure einen weißlichen Niederschlag; d) bei Gelb NS gibt die wäßrige Lösung des Rückstandes mit Salzsäure keinen, mit konz. Schwefelsäure einen braungelben Niederschlag; Zinkpulver entfärbt die Lösung.

Vergl. auch H. Fleck, Rep. anal. Chem. 1886. **6**, 649. — A. Casali, Le staz. sperim. agrar. Ital. **19**, 154; Hilgers Vierteljahrsschr. 1890. **5**, 516. — G. Possetto, Ztschr. f. Nahr.-Unters. u. Hyg. 1891. **5**, 103; Hilgers Vierteljahrsschr. 1891. **6**, 199.

Der qualitative Nachweis von Eisubstanz geschieht durch Prüfung eines ätherischen Auszuges auf Lutein nach Weyl (Entfärbung bezw. teilweise Entfärbung auf Zusatz von wäßriger salpetriger Säure) oder durch Nachweis von Cholesterin. (Vergl. A. Juckenack, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 6.)

Die quantitative Bestimmung der Eisubstanz beruht auf der Ermittelung der vorhandenen Lecithinphosphorsäure (A. Juckenack).

Auf den Gehalt der Teigware an Asche, Gesamtphosphorsäure, Stickstoffsubstanz und Fett ist kein Gewicht zu legen, da diese schon bei den verschiedenen Mehlen zu großen Schwankungen unterliegen.

Bestimmung der Lecithinphosphorsäure.

Etwa 30 g gemahlener Teigware werden in eine Filtrierpapierpatrone gegeben und in einen Extraktionsapparat (Fig. 1 S. 87) gebracht und mindestens 12 Stdn. mit absolutem Alkohol extrahiert. Der nach dem Abdestillieren des Alkohols verbleibende Rückstand wird mit 5 ccm Meißlscher alkoholischer Kalilauge verseift, in Wasser gelöst, in eine Platinschale gespült, zur Trockne eingedampft und verascht bezw. verkohlt. Man zieht die Kohle mit Salpetersäure aus (Vorsicht, Bedecken der Schale mit einem Uhrglase) filtriert in ein Becherglas, gibt das Filter mit der Kohle in die Platinschale zurück und äschert vollends ein. Dann nimmt man die Asche in Salpetersäure auf, gibt die Lösung zum 1. Filtrat, dampft zur Trockne ein, löst den Rückstand in verdünnter Salpetersäure und bestimmt in der Lösung die Phosphorsäure in bekannter Weise (siehe S. 86). Die gefundene Menge P_2O_5 wird auf Prozente der Trockensubstanz der angewandten Teigware berechnet. Die verwendete Menge Eier bezw. Eidotter zu 1 Pfund Mehl erfährt man nach Juckenack aus folgender Tabelle:

	Mehl	1 Ei	2	3	4	5	6	
Gesamteiinh.:	i. Mittel 0.0225	0.0513	0.0786	0.1044	0.1289	0.1522	0.1744	% Lecith.
Eidotter:		0.0518	0.0801	0.1075	0.1339	0.1594	0.1842	P_1O_5

Vergl. S. Bein, Berl. Ber. 1890. **23**, 421. — H. Salzmann, Pharm. Ctrlh. 1893. **34**, 174. — Ed. Späth, Forschungsber. 1896. **3**, 49. 251 (Beurteilung auf Grund des Fettgehaltes und der Jodzahl des Fettes). — A. Juckenack, Ztschr.

f. Unters. f. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 1. — Ad. Beythien u. Ed. Wrampelmeyer, das. 1901. **4**, 145.

Beurteilung. Gute Teigwaren sollen ausschließlich aus Hartweizengries hergestellt sein. Nach 15—20 Min. langem Kochen sollen dieselben einen festen elastischen Teig bilden und ihr Volumen 2—3 mal vergrößert haben. Die Brühe darf nicht sauer reagieren. Teigwaren aus N-armem Gries oder unter Zuhilfenahme von Reis-, Mais-, Kartoffelmehl hergestellt schwellen wenig auf und zerfallen beim Kochen. — Künstliche Färbung ist zu beanstanden. (Vergl. Schweiz. Lebensmittelbuch.)

Siehe noch: A. Juckenack und R. Sendtners Vorträge auf der 1. Vers. deutscher Nahrungsmittelchemiker in Eisenach 1902. Diese Versammlung sprach sich einstimmig dahin aus, daß als Eierware nur eine solche Teigware zu verstehen sei, die auf 1 Pfund Mehl mindestens 2 Eier zugesetzt erhalten habe.

6. Gemüse.

Der Gehalt der Gemüse an eigentlichen Nährstoffen ist nur ein geringer; sämtliche Gemüse enthalten viel Wasser und Cellulose. Die N-Substanz derselben besteht zum großen Teil aus Amidoverbindungen.

1. Kartoffeln und Wurzelgewächse.

Unter denselben stehen die an unterirdischen Ausläufern (nicht Wurzeln) der Kartoffelpflanze, Solanum tuberosum L. (Solaneae) entstehenden Knollen, die **Kartoffeln** obenan.

Die reife Kartoffelknolle ist von einer Schale umgeben, die aus Kork- oder Peridermgewebe besteht, welches, weil es für Wasser undurchlässig ist, die Kartoffel vor dem Austrocknen schützt. Das Innere der Knollen besteht aus dünnwandigen, rundlichen oder polyedrischen Zellen, in deren flüssigem Zellinhalt zahlreiche eiförmige, excentrisch geschichtete[1] Stärkekörner, hier und da auch (mit Jod sich gelb färbende) Proteinkristalle (Kristalloide) abgelagert sind. Die Kartoffel gedeiht in den geringsten Bodenarten und unter den ungünstigsten Verhältnissen; es gibt kaum eine andere Pflanze, die auf der gleich großen Bodenfläche soviel Nahrungsstoffe liefert als die Kartoffel. Dieselbe kam im Anfange des 16. Jahrhunderts aus ihrer Heimat (Peru und Chili) nach Europa, im Anfange des 17. Jahrhunderts nach Deutschland; doch wurde sie erst nach der Hungersnot 1745 und den Teuerungsjahren 1771 und 1772 allgemein angebaut. Obschon die Kartoffel auf jedem Boden wächst, zeichnen sich doch die auf leichtem, durchlässigem Boden gewachsenen durch Wohlgeschmack aus.[2] Nach König (l. c. 626) ist die prozentige Zusammensetzung der Kartoffeln folgende:[3]

[1] Die Schichtung der Stärkekörner tritt besonders deutlich beim Behandeln mit verdünnter Chromsäure (1 T. Chromsäure + 6 T. H_2O) hervor. — [2] Bei künstlicher Düngung liefert eine reichliche N-Düngung in Form von Chilisalpeter den reichlichsten Ertrag. — [3] Siehe noch: A. v. Asboth, Methode zur vollständigen Analyse der Knollengewächse. Chem.-Ztg. 1893. **17**, 725.

	Wasser	N-Substanz	Fett	N-freie Extraktstoffe
Minimum	68.03	0.83	0.04	19.45
Maximum	84.90	3.66	0.96	22.57
Mittel	74.89	2.08	0.15	21.01

	Holzfaser	Asche	In der Trockensubstanz		
			N-Substanz	N-freie Extraktstoffe	N
Minimum	0.28	0.53	3.31	77.75	0.53
Maximum	1.57	1.87	14.64	90.20	2.34
Mittel	0.69	1.09	8.33	81.04	1.33

Von dem Gesamt-N der Kartoffeln sind nach E. Schulze[1] 35 bis 56 % in Form von Asparagin und Amidosäuren vorhanden. Die N-freien Extraktivstoffe bestehen hauptsächlich aus Stärkemehl (18—22 %). Der Zuckergehalt beträgt 0.0—0.9 %, der Gehalt an Gummi und Dextrin 0.21—1.63 %.

Die prozentige Zusammensetzung der Asche ist nach E. Wolff:

K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl.
60.06	2.96	2.64	4.93	1.10	16.86	6.52	2.04	3.46
(44.0—73.6)					(8.3—27.1)			

Ges. Asche
2.2—5.8

Von Kartoffelkrankheiten sind zu nennen: Die Kartoffelfäule, verursacht durch Peronospora oder Phytophtora infestans, einen parasitischen Pilz, der besonders in nassen Jahren das Kraut der Pflanze zerstört und so die Knollenbildung schädigt, auch wohl auf die Knolle selbst übergeht und Fäulnispilzen, welche die Naßfäule bedingen, Eingang verschafft;[2] ferner das Befallensein der Kartoffeln vom Kolorado-käfer (Doryphora decemlineata), dessen Larve das Kartoffelkraut frißt; endlich der sog. Schorf, d. i. eine außergewöhnlich starke Umwandlung der äußeren Schicht in eine korkartige Substanz; letztere Krankheit tritt besonders bei ungleichmäßigem Wachstum der Kartoffel auf (lange Dürre, dann feuchte Witterung etc.).

Die beste Zubereitungsweise der Kartoffeln ist die Verarbeitung derselben zu sog. Purée, sodann das Dämpfen in der Schale; beim Kochen der geschälten Kartoffeln gehen Eiweiß und Salze verloren.

Beim längeren Aufbewahren der Kartoffeln, beim Keimen derselben, auch durch längeres Abgekühltsein unter 0° geht ein Teil der Stärke

[1] E. Schulze, Landw. Versuchsst. **21**, 63; **27**, 357. — [2] Kartoffeln, welche von der Naß- oder Trockenfäule befallen sind, können in der Brennerei noch verwertet werden, da die Stärke durch die Fäule nur wenig angegriffen wird.

in lösliche Kohlehydrate (Zucker, Dextrin etc.) über. (Müller-Thurgau.[1]) Die Kartoffelkeime enthalten ein giftiges Glykosid, das Solanin, das übrigens auch in der reifen Knolle in minimalen Mengen vorhanden ist.

Die **Bataten,** die stärkereichen Knollen der Batatenpflanze, Batatas edulis, haben eine der Kartoffel ähnliche Zusammensetzung; ihre Stickstoffsubstanz besteht zu $^1/_3$ aus Amiden; der Stärkegehalt schwankt zwischen 3.5 und 24.5 %; ihr Geschmack ist ein süßlicher.

Die **Runkelrübe** (Beta vulgaris L.). Man unterscheidet die Beta vulgaris rapacea mit

a) Beta alba oder rubra, weiße oder rote Futterrübe,

b) Beta altissima, Zuckerrübe.

Auch die N-Substanz der Futterrüben besteht zum großen Teil aus nicht eiweißartigen N-Verbindungen, nämlich Salpetersäure, Ammoniak, Betain, Glutamin.

Nach Untersuchungen von E. Schulze und A. Urich[2] bestand die N-Substanz (im Mittel von sechs Analysen) aus: 17.74 % N in Form von löslichen Eiweißstoffen, 7.29 % N in Form von unlöslichen Eiweißstoffen, 39.03 % in Form von Amiden (vorzugsweise Glutamin, kein Asparagin), 32.51 % in Form von Salpetersäure und 3.43 % in Form von Ammoniak. Der Gehalt an Betain betrug in Prozenten des Ges.-N 1.35—6.71.

Die **Zuckerrübe** ist eine durch besondere Pflege und Kultur zuckerreicher gewordene Futterrübe. In der N-Substanz der Zuckerrüben wurde Betain zu 0.1—0.25 %, ferner Asparagin und Glutaminsäure nachgewiesen. Der Zuckergehalt der Rübe erreicht durchschnittlich 14—15 % der ursprünglichen Substanz oder ca. 70 % der Trockensubstanz.

Die chemische Zusammensetzung der Rüben ist nach König im Mittel:

	Wasser	N-Substanz	Fett	Zucker	Sonstige N-freie Extraktstoffe
Futterrübe	87.50	1.34	0.14	6.83	2.87
Zuckerrübe	82.25	1.27	0.12	12.50	1.90

	Holzfaser	Asche	In der Trockensubstanz: N	Zucker	Sonstige N-freie Extraktstoffe
Zuckerrübe	0.98	1.14	1.42	48.24	22.96
Futterrübe	1.14	0.82	7.15	70.42	10.71

[1] Botan. Centralbl. **9,** 197. — [2] Landw. Versuchsstat. 1875. **18,** 296.

Die größeren Rüben haben einen größeren Wassergehalt als die kleineren. Die prozentische Zusammensetzung der Asche ist:

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO
Futterrübe	54.02	15.90	4.12	4.54
Zuckerrübe	53.13	8.92	6.08	7.86
(149 Analysen)	(26.9—78.1)		(1.6—17.8)	

	F_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Futterrübe	0.82	8.45	3.17	2.38	8.40
Zuckerrübe	1.14	12.18	4.20	2.98	4.81
(149 Analysen)		(3.4—27.1)			

Die **Möhre** (gelbe Rübe), Daucus Carota L. (Umbellifere), ist gleichfalls ein viel verwendetes Nahrungsmittel; ihr süßer Geschmack wird jedoch nicht von jedermann geliebt.

König teilt folgende chemische Zusammensetzung der großen Möhre mit (Mittel aus 35 Analysen):

Wasser	N-Substanz	Fett	Rohrzucker	Fruchtzucker	Sonstige N-freie Extraktstoffe
86.79	1.23	0.30	2.11	4.03	3.03

Holzfaser	Asche	In der Trockensubstanz:		
		N-Substanz	Kohlehydrate	N
1.49	1.02	9.31	69.11	1.49

Die Zusammensetzung der Asche ist im Mittel von 11 Analysen folgende:

K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
36.99	21.17	11.34	4.38	1.01	12.79	6.45	2.38	4.59

Auffallend ist der erhöhte Gehalt der Asche an Na_2O und CaO, der erniedrigte Gehalt an K_2O gegenüber anderen Wurzelgewächsen. Die Möhren enthalten einen roten Farbstoff, das Karotin, das auch in den Tomaten vorhanden ist; es ist in Kristallen erhalten worden und hat nach Arnaud[1] die Zusammensetzung $C_{26}H_{38}$, ist also ein Kohlenwasserstoff.

Zu den Wurzelgemüsen gehören noch eine ganze Reihe, deren ausführliche Beschreibung zu weit führen würde. Wir geben hier noch

[1] Compt. rend. 1887. **104**, 1293. — Vergl. F. G. Kohl, Untersuchungen über d. Carotin etc. Leipzig 1902.

die mittlere Zusammensetzung verschiedener Sorten an und verweisen im übrigen auf König (l. c. II, 651), dem wir auch diese Zahlen entnehmen.

	Wasser	N-Substanz	Fett	Zucker	Sonstige N-freie Stoffe	Holzfaser
Einmachrotrübe	87.07	1.37	0.03	0.54	9.02	1.05
Kleine Möhre	88.84	1.07	0.21	1.58	6.59	0.98
Teltower Rübchen	81.90	3.52	0.14	1.24	10.10	1.82
Kohlraben	85.89	2.87	0.21	0.38	7.80	1.68
Rettig[1]	86.92	1.92	0.11	1.53	6.90	1.55
Radieschen	93.34	1.23	0.15	0.88	2.91	0.75
Schwarzwurzel[2]	80.39	1.04	0.50	2.19	12.61	2.27
Sellerie[3]	84.09	1.48	0.39	0.77	11.03	1.40
Meerrettig[4]	76.72	2.73	0.35	Spur	15.89	2.78

	Asche	P_2O_5	Organ. geb. S.	In der Trockensubstanz: N-Substanz	In der Trockensubstanz: N-freie Extraktstoffe
Einmachrotrübe	0.92	0.090	0.008	10.59	73.92
Kleine Möhre	0.73	0.131	0.015	9.38	73.05
Teltower Rübchen	1.28	0.190	0.079	19.44	62.68
Kohlraben	1.17	0.127	0.069	20.63	57.97
Rettig	1.07	0.132	0.072	14.46	64.48
Radieschen	0.74	0.073	0.017	18.79	56.67
Schwarzwurzel	0.99	0.120	0.041	5.31	75.47
Sellerie	0.84	0.740	0.210	9.31	74.17
Meerrettig	1.53	0.199	0.078	11.60	67.99

Der scharfe Geschmack der Rettige, Radieschen und des Meerrettigs ist durch den Gehalt derselben an Senföl bedingt.

Die **Zwiebeln** [Perlzwiebel, Zipolle, Allium cepa; Schalotte, A. ascalonicum; Knoblauch, A. sativum; Porree, A. porrum; Schnittlauch, A. Schoenoprasum; (Liliaceae)] kommen mehr als Gewürz wie als Nahrungsmittel in Betracht.

Über die **Ausnutzbarkeit** von Wurzelgemüsen liegt nur ein Versuch von M. Rubner[5] vor, der mit Kartoffeln und gelben Rüben angestellt wurde. Dieser ergab:

	Verzehrt: Frisch	Feste Teile	N	Kohlehydrate
Kartoffeln	3078	819	11.5	718
Gelbe Rüben	2566	352	6.5	282

[1] Die bekanntesten Sorten des Rettigs, Raphanus sativus L. (Cruciferae) sind die kleinen Radieschen (R. sat. radicula), der Sommerrettig (R. sat. griseus) und der Winterrettig (R. sat. niger). — [2] Scorzonera Hispanica L. (Compositae). — [3] Zeller, Apium graveolens L. (Umbelliferae). — [4] Kren, Cochlearia Armoracia L. (Cruciferae). — [5] Ztschr. f. Biologie 1880. **16**, 119.

	Im Kot:					
	Feste Teile		Stickstoff		Kohlehydrate	
	g	%	g	%	g	%
Kartoffeln	94	9.4	3.7	32.2	55	7.6
Gelbe Rüben	85	20.7	2.5	39.0	50	18.2

Demnach werden vor allem die N-haltigen Stoffe der Kartoffel sowohl wie der Rübe sehr schlecht ausgenutzt, bei Rüben ist auch der Verlust an Kohlehydraten ein beträchtlicher. Die Menge des frischen Kotes war in beiden Fällen eine bedeutende, die Kotentleerungen waren häufiger, als bei anderer Kost.

2. **Blattgemüse; Stengel, junge Triebe, Früchte.**

Hierher zählen wir die verschiedenen Kohlarten:

1. Blumenkohl, Brassica oleracea var. botrytis.
2. Butterkohl, „ „ „ luteola.
3. Winterkohl (krauser Grünkohl), „ „ „ percrispa.
4. Rosenkohl, „ „ „ gemmifera.
5. Savoyer-(Herz-)Kohl, „ „ „ bullata.
6. Rotkraut, „ „ „ rubra.
7. Zuckerhut, „ „ „ conica.
8. Weißkraut (Kabbes), „ „ „ capitata alba.

Ferner gehören hierher der Spinat, Spinacia oleracea L.; die Stengel der Steckrübe, Brassica napus rapifera, und der Steckrübe mit veredelten Blättern, Mangold, Beta vulgaris cicla; die jungen Triebe des Spargels, Asparagus officinalis; die sog. Schotengemüse, die unreifen Früchte der Leguminosen, Bohnen und Erbsen; die Früchte des Kürbis, Cucurbita Pepo L., der Gurke, Cucumis sativus L., der Melone, Cucumis melo L., endlich die Früchte der Tomate (Liebesapfel, Paradiesapfel, Lycopersicum esculentum).

Die Zusammensetzung dieser Gemüse ist (nach König) in der Tabelle auf Seite 271 aufgeführt.[1]

Die Kohlgemüse enthalten Substanzen, welche einen scharfen, unangenehmen Geschmack besitzen; sie werden deshalb bei der Zubereitung zunächst abgekocht, das Kochwasser abgegossen und nun mit frischem Wasser unter Zusatz von Salz, Fett etc. gar gekocht. Gesalzenes Wasser entzieht den Gemüsen viel weniger lösliche Substanzen als reines Wasser; daraus erklärt es sich auch, daß ungesalzenes Gemüse durch nachträgliches Salzen nicht mehr schmackhaft gemacht werden kann.

[1] Siehe auch G. Briosi und T. Gigli, Analyse von Tomatenmus. Chem.-Ztg. 1891. **15**, 205.

	Wasser	N-Substanz	Fett	Zucker	Sonstige N-freie Stoffe	Holzfaser	Asche	P_2O_5	Org. geb. S.	In der Trockensubst.: N-Substanz	In der Trockensubst.: N-freie Extraktst.
Blumenkohl	90.89	2.48	0.34	1.21	3.34	0.91	0.83	0.150	0.089	27.63	49.94
Butterkohl	86.96	3.01	0.54	1.47	5.72	1.20	1.10	0.152	0.070	23.06	55.14
Winterkohl	80.03	3.99	0.90	1.21	10.42	1.88	1.57	0.263	0.102	18.46	61.04
Rosenkohl	85.63	4.83	0.46	—	6.22	1.57	1.29	0.282	0.138	33.44	47.22
Savoyerkohl	87.09	3.31	0.71	1.29	4.73	1.23	1.64	0.207	0.088	25.67	47.41
Rotkraut	90.06	1.83	0.19	1.74	4.12	1.29	0.77	0.112	0.062	18.44	58.95
Zuckerhut	92.60	1.80	0.20	1.39	2.40	0.97	0.64	0.111	0.029	24.49	51.21
Weißkraut	89.97	1.89	0.20	2.20	2.59	1.84	1.23	0.125	0.038	18.81	48.55
Steckrübenstengel	92.88	2.00	0.14	—	1.94	1.17	1.87	—	—	28.35	26.94
Spinat	88.47	3.49	0.58	0.10	4.34	0.93	2.09	—	—	30.90	37.93
Spargel[1]	93.75	1.79	0.25	0.37	2.26	1.04	0.54	—	0.041	28.77	42.08
Grüne Gartenerbse (unreifer Samen)	78.44	6.35	0.53	—	12.00	1.87	0.81	0.331	0.054	30.02	55.66
Grüne Buffbohnen (unreifer Samen)	84.07	5.43	0.33	—	7.35	2.08	0.74	0.178	0.020	33.08	46.69
Schnittbohnen (unreife Hülse)	88.75	2.72	0.14	1.16	5.44	1.18	0.61	0.146	0.039	24.25	58.66

[1] In der Trockensubstanz der Spargel fand C. Krauch bei 34.47% Gesamtprotein 5.01% Amidoverbindungen, hauptsächlich aus Asparagin bestehend.

Bezüglich der **Ausnutzung der Gemüse** liegen zwei Versuche von M. Rubner vor, und zwar mit Wirsing und mit grünen Bohnen, welche folgende Zahlen ergeben haben:

	Verzehrt:			
	Frisch	Feste Teil	N	Kohlehydrate
Wirsing	3831	406	13.2	247.0
Grüne Bohnen	540	40	1.4	25.5

	Im Kot:					
	Feste Teile		Stickstoff		Kohlehydrate	
	g	%	g	%	g	%
Wirsing	73.4	14.9	2.4	18.5	38.0	15.4
Grüne Bohnen	15.2	15.0	0.7	—	3.9	15.4

Die Ausnutzung dieser Gemüse ist also ziemlich dieselbe wie die der Wurzelgewächse; beide werden im Darm des Menschen schlecht verwertet; sie haben einen äußerst geringen Nährwert und werden weniger wegen ihres Gehaltes an Nährstoffen, als wegen ihres eigentümlichen Geschmackes und Geruches als eine angenehme Zuspeise genossen. Trotzdem ist ihre Anwesenheit in der Kost des Menschen wichtig und erwünscht, einmal weil sie einen wäßrigen Kot geben und daher Verstopfungen, die bei reiner Fleischkost gerne auftreten, entgegenarbeiten, andererseits weil sie, wenn die Kost aus sehr nahrhaften, aber wenig voluminösen Nährstoffen besteht, das für das Wohlbehagen nötige Sättigungsgefühl hervorbringen.

3. **Salate.**

Als Zuspeisen sind auch wegen ihres durch die Anwesenheit von organischen Salzen bedingten angenehmen Geschmackes die Salate beliebt. Da sie roh genossen werden, das pflanzliche Gewebe also nicht erst durch entsprechende Zubereitung für die Verdauungssäfte zugänglicher gemacht wird, so ist es begreiflich, daß ihre Ausnutzung im Darm nur eine geringe sein kann, daß sie also mehr als Genuß-, denn als Nahrungsstoffe angesehen werden müssen.

Zu Salaten werden verwendet:

Die Blätter der Endivie (Cichorium endivia), des Gartenlattichs (Laktuca sativa) in den verschiedensten Spielarten (Kopf-, Sommer-, Winter- und Schnittsalat) — enthalten saures zitronsaures Kali —; die jungen Blätter der Rapunzel (Valerianella olitoria); die Blätter der Brunnenkresse (Nasturtium [Sisymbrium] officinale), des Löffelkrauts (Cochlearia officinalis), des Löwenzahn (Leontodon taraxacum), des gemeinen Portulac (Portulaca oleracea), des Ehrenpreis (Bachbunge, Veronica beccabunga); die jungen Triebe des Gänsefuß (Chenopodium

album [Melde]); die jungen Frühlingssprossen des Hopfens (Humulus lupulus); die Wurzel der Sellerie (Apium graveolens); die unreifen Früchte der Gurke (Cucumis sativus) (Essig-, Wasser-, Salz-, Senfgurken); die fleischige Wurzel des Rettigs (Raphanus sativus) etc. etc.

König[1] gibt folgende chemische Zusammensetzung einiger Salatkräuter an:

	Wasser	N-Substanz	Fett	Zucker	Sonstige N-freie Stoffe	Holzfaser
Endiviensalat	94.13	1.76	0.13	0.76	1.82	0.62
Kopfsalat	94.33	1.41	0.31	—	2.19	0.73
Feldsalat	93.41	2.09	0.41	—	2.73	0.57
				N-freie Stoffe		
Löwenzahnbl.	85.54	2.81	0.69	7.45		1.52
Portulac	92.61	2.24	0.40	2.16		1.03
Gänsefuß	80.81	3.94	0.76	8.93		3.82
Gurken	95.20	1.18	0.09	0.96	1.35	0.78

	Asche	P_2O_5	Organ. geb. S.	In der Trockensubstanz: N-Substanz	N-freie Stoffe
Endiviensalat	0.78	0.078	0.053	30.44	43.51
Kopfsalat	1.03	0.093	0.012	24.31	38.62
Feldsalat	0.79	0.128	0.036	31.69	41.43
Löwenzahnbl.	1.99	—	—	19.43	51.52
Portulac	2.24	—	—	30.31	29.23
Gänsefuß	3.94	—	—	20.52	46.51
Gurken	0.44	0.094	0.005	23.87	49.18

An dieser Stelle seien noch angereiht die sogenannten **Blattgewürze**, welche scharf riechende und schmeckende Bestandteile enthalten und bei der Zubereitung von Gemüsen und Salaten Verwendung finden. Dahin gehören:

der Boretsch, Borago officinalis,
das Bohnenkraut, Satureja hortensis,
die Petersilie, Petroselinum sativum,
die Sellerie, Apium graveolens,
der Beifuß, Estragon, Artemisia dracunculus,
der Dill, Anethum graveolens,
die Becherblume, Pimpinelle, Poterium sanguisorba.

Beurteilung der Gemüse.

Die feilgehaltenen rohen Gemüse müssen frisch und von anhängender Erde, Staub etc. sorgfältig gereinigt sein. Abgewelkte, faulende,

[1] König l. c. II, 663.

schimmelige, von Insekten, Schnecken, Würmern etc. angefressene oder sonst verdorbene Ware ist nicht marktfähig.

4. Pilze und Schwämme.

Eine Beschreibung der eßbaren Pilze und Schwämme würde über den Rahmen dieses Buches hinausgehen; wir verweisen auf folgende Literatur:

J. König, Die menschl. Nahrungsm. II, 753. — Codex alimentarius Austriacus (Forschungsber. 1896. **3**, 71). — W. Obermeyer, Pilzbüchlein. Stuttgart 1898. — H. O. Lenz, Nützliche, schädliche u. verdächtige Pilze. Gotha 1890. — G. Hahn, Der Pilzsammler. Gera 1890. — W. Medicus, Die eßbaren Schwämme. Kaiserslautern. — A. J. Kunkel, Handb. d. Toxikologie I, 1041. — Emil Boudier-Husemann, Die Pilze in ökonomischer, chemischer u. toxikologischer Hinsicht. Berlin bei Reimer, 1867.

Die Zusammensetzung der Pilze, selbst einer und derselben Art, ist großen Schwankungen unterworfen. Vergl. die Zusammenstellung bei König p. 759. Die N-Substanz derselben besteht zum großen Teile (20—37 %) aus Nicht-Eiweiß. Die N-freien Extraktstoffe der Pilze und Schwämme enthalten zwei Zuckerarten, Mannit und Trehalose. Mannit soll in der Trockensubstanz bis zu 20 % (Thörner[1]), Trehalose (nach Müntz[2]) bis zu 10 % vorkommen. Die Pilze und Schwämme sind chlorophyllfrei und enthalten deshalb keine Stärke.

Bezüglich ihres Nährwertes sind die Pilze den besseren Gemüsen gleichzustellen. Nach Saltet[3] und Uffelmann[4] wurde bei Versuchen an Menschen das Eiweiß der Champignons in der gewöhnlichen Zubereitung nur zu 61—66 % ausgenutzt; die lufttrockenen, feingepulverten Schwämme wurden zu 71.2 % verdaut. Verf. legen diesen Nahrungsmitteln daher keineswegs den Wert bei, der ihnen vielfach zugeschrieben wird. C. Th. Mörner[5] hat das Verhalten des Protein-N der Pilze und Schwämme gegen Pankreas- und Magensaft studiert und gefunden, daß von der eigentlichen Proteinsubstanz im Mittel nur 59.7 %, von der Gesamt-N-Substanz nur 60—80 % verdaut werden.

Da es unter den Pilzen bekanntlich viele giftige gibt, so ist bei dem Sammeln und dem Genusse große Vorsicht nötig. Als **giftig** sind allgemein anerkannt: 1. der Giftwulstling, Amanita phalloides oder bulbosa, Agaricus phalloides oder bulbosus, der gefährlichste, öfter mit dem Champignon verwechselte Giftpilz; die chemische Natur des wirksamen Giftes ist bis jetzt nicht erkannt; 2. der Fliegenschwamm, Amanita muscaria, Agaricus muscarius; dieser enthält als giftige Bestandteile das auch bei der Leichenfäulnis beobachtete Muscarin, ferner Cholin und ein dem Atropin ähnlich wirkendes Gift mit berauschenden Wirkungen, von Kobert Pilzatropin genannt; 3. der Pantherschwamm, Amanita pantherina, welcher als giftige Bestandteile verschiedene basische

[1] Berl. Ber. 1879. **12**, 1635. — [2] Jahresb. d. Chem. 1873. 829. — [3] Arch. f. Hyg. **3**, 3. u. 4. Heft. — [4] Das. **4**, 105. — [5] Ztschr. physiol. Chem. 1886. **10**, 503.

Körper, besonders Cholin, wenig Muskarin enthält, ferner der Perlenwulstling, Amanita rubescens; 4. der Birkenreizker, Giftmilchling, Laktarius torminosus, dessen Milchsaft ein sehr scharf schmeckendes, an den Schleimhäuten Entzündung erregendes Harz enthält; (durch Erhitzen [Braten, Kochen] soll der Pilz entgiftet werden); 5. der Satanspilz, Hexenschwamm, Boletus Satanas oder sanguineus; 6. der Kartoffelbovist, Scleroderma vulgare, die falsche Trüffel; 7. die Lorcheln, Helvella esculenta; diese sind sämtlich in rohem Zustande giftig, geben das Gift aber beim Auskochen mit Wasser an dieses ab; auch durch Trocknen wird das Gift in den Lorcheln zerstört; starkes Salzen soll diese Pilze ebenfalls entgiften. Als giftiger Bestandteil der Lorcheln wurde die Helvellasäure isoliert, eine Substanz, welche blutkörperchenlösend wirkt; sie enthalten außerdem aber auch die unbekannte, die Gehirnsymptome verursachende Substanz der Amaniten; 8. die Täublinge, Russulaarten, besonders der Speitäubling, Russula emetica, sind ebenfalls großenteils giftig; sie lassen sich durch Auskochen oder Erhitzen nicht entgiften.

Ausdrücklich sei hier noch gesagt, daß auch in nicht giftigen Pilzen unter Umständen (bei längerer Aufbewahrung etc.) Fäulnis und Zersetzung und damit die Bildung von Fäulnisgiften eingetreten sein kann, welch letztere dann Vergiftungserscheinungen hervorzurufen im stande sind. Pilzgerichte sollen nie längere Zeit aufgehoben oder nochmals aufgewärmt, sondern stets sofort verzehrt werden.

Die Untersuchung und Beurteilung der Pilze und Schwämme soll nur von Personen betätigt werden, welche genaue botanische Kenntnis derselben besitzen; allgemeine, bestimmte Kennzeichen für giftige Pilze (Blauwerden der Bruchstelle, angenehmer oder schlechter Geruch) gibt es nicht.

Die feilgehaltenen Pilze müssen ganz frisch und völlig intakt, d. h. ganz erhalten sein; sie dürfen nicht von Schnecken und Insektenlarven angefressen, von Madengängen durchzogen sein.

Ältere, abgewelkte, von Insekten etc. angefressene, übelriechende, in Zersetzung begriffene, unsaubere, zerbrochene, in Segmente oder Scheiben zerschnittene Pilze sind zum Verkaufe nicht zuzulassen.

Bezüglich des gerichtlich-chemischen Nachweises des Pilzgiftes sei darauf hingewiesen, daß charakteristische chemische Reaktionen für den Nachweis einer Vergiftung mit Pilzen fehlen; es ist in solchen Fällen besonders auf das Vorhandensein von pflanzlichen Zellmassen in Speiseresten, Erbrochenem etc. zu fahnden.

7. Obst, Beerenfrüchte, Samenfrüchte.

Das Obst (Kernobst, Steinobst, Beerenfrüchte) enthält neben viel Wasser und Kohlehydraten nur wenig Eiweißsubstanzen; es kann daher, wenn man von dem Gehalt an Zucker absieht, kaum als Nahrungsmittel

angesehen werden. Wegen seines Gehaltes an wohlschmeckenden Stoffen: freien organischen Säuren (Apfelsäure, Weinsäure, Zitronensäure) und an sauren Salzen dieser Säuren, sowie an aromatischen Bestandteilen ist das Obst jedoch eines der am meisten geschätzten Genußmittel.

Zum **Kernobst** gehören:[1]

Die Äpfel, die reifen Früchte des kultivierten Apfelbaumes, Pirus Malus; dieselben enthalten 80—87% Wasser, 4—16% Zucker (Invert- und Rohrzucker), Pflanzensäuren, besonders Äpfelsäure, Eiweißstoffe und Pektinkörper; —

die Birnen, vom kultivierten Birnbaum, Pirus communis; sie enthalten weniger Säure, meist aber mehr Zucker und Pektinkörper als die Äpfel; —

die Quitten vom Quittenbaum, Cydonia vulgaris; roh ungenießbar, sehr reich an Pektinkörpern; —

die Mispeln von Mespilus germanica; reich an Pektinstoffen, werden erst nach längerem Lagern durch Gärung teigigweich. Über die im Fruchtfleische der Birnen, Quitten und Mispeln öfter sich vorfindenden steinigen Konkretionen (Glyko-Drupose) siehe Erdmann, Ann. f. Chem. 1866. **138**, 1; —

die Speierlinge, Arschitze (Wien), Zirbelen (Tirol), von der Gartenebereschе, Sorbus domestica; werden gleichfalls erst nach längerem Lagern (Gärung) teigigweich; —

die Limonen von Citrus Limonum Risso (Rutaceae); der Saftbrei enthält bis 8% Zitronensäure; —

die Zitronen von Citrus medica Risso; die Früchte einer Abart, Citrus medica macrocarpa Risso, werden, in 2—4 Stücke zerschnitten, einige Zeit in Salzwasser gelegt, dann abgebrüht und mit Zuckersaft eingekocht; das ohne weitere Behandlung in Gefäße gefüllte Zuckermus heißt Sukkade; die aus dem Zuckersaft genommenen und getrockneten Stücke heißen Zitronat; —

die Orangen, die frischen Früchte von Citrus Aurantium Risso; man unterscheidet kleine Orangen von 5—6.5 cm Durchmesser, große Orangen mit gelbem Fruchtbrei und acht und mehr Centimeter Durchmesser, Blutorangen mit rotem Fleische und Mandarinen, kleine, niedergedrückt kugelige, dünnhäutige, sehr süße Früchte mit dunklem, selbst rotem Fleische. Als Blutorangen sollen zuweilen mittels Einspritzung eines roten Farbstoffes innen rot gefärbte gewöhnliche Orangen verkauft werden. Vergl. Pum u. K. Micko, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 729. — Über Schildläuse auf Orangen siehe Österreich. Chem.-Ztg. 1899, 217; —

die Hagebutten (Hyphen), die meist erst durch Frost reif werdenden Scheinfrüchte (Blütenachsen) wilder Rosensträuche, Rosa canina.

Zum **Steinobst** (Steinfrüchte, Steinbeeren) gehören:

Die Zwetschen, die frischen wie die getrockneten Früchte des kultivierten Zwetschen(Pflaumen-)baumes, Prunus domestica. Getrocknete Pflaumen enthalten über 44% Zucker und über 2.5% freie Säure. Prunellen sind gelbe bis rötlich gelbe durchscheinende, vom Steinkern befreite und getrocknete südfranzösische Pflaumen. Powidl ist mit Zucker eingekochtes Pflaumenmus (Banat, Böhmen, Mähren); —

die grünen Reineclauden und die gelben Mirabellen sind besonders edle Früchte des kultivierten Haferschlehen- oder Kriechenbaumes, Prunus insititia; —

die Weichseln, Amarellen, die reifen Früchte des kultivierten Sauerweichselbaumes, Prunus Cerasus; —

die Kirschen von Prunus avium; die weichfleischige Herzkirsche, Pr. av. Juliana, die hartfleischige Knorpelkirsche, Pr. av. duracina. Kirschen enthalten bis zu 18% Zucker und 2% Äpfelsäure; —

[1] Nach d. Codex alimentarius Austriacus, Forschungsber. 1897. **4**, 186. 208.

die Pfirsiche von Prunus Persica oder Persica vulgaris; —
die Aprikosen (Marillen) von Prunus armeniaca; —
die Kornelkirschen, die reifen Beeren des roten Hartriegels, Cornus mas.

Beerenobst:

Die Weinbeeren (Weintrauben, Rosinen, Korinthen, Sultaninen, Cibeben) von Vitis vinifera (Vitaceae); —
die Heidelbeeren (Blau-, Schwarzbeeren) von Vaccinium Myrtillus (Ericaceae); —
die Preißelbeeren (Kronsbeeren) von Vaccinium Vitis Idaea; —
die Johannisbeeren von Ribes rubrum und Ribes nigrum (Saxifragineae); —
die Stachelbeeren von Ribes Grossularia; —
die Hollunderbeeren vom Hollunderstrauche, Sambucus nigra (Caprifoliaceae); —
die Himbeeren, die reifen Sammelfrüchte des Himbeerstrauches, Rubus Idaeus (Rosaceae); —
die Brombeeren, die Früchte von Rubus fruticosus; die zahlreichen Steinfrüchtchen der Himbeere und Brombeere sind von dem markigen Stempelträger leicht ablösbar; —
die Erdbeeren, die Scheinfrüchte mit fleischig gewordenem Stempelträger mehrerer Arten der Gattung Fragaria; —
die Ananas, die reife Scheinfrucht von Ananassa sativa (Bromeliaceae); —
die Bananen, die Beerenfrüchte tropischer Kräuter, der Banane, Musa sapientum und des Pisangs, Musa paradisiaca (Musaceae); sie enthalten ca. 75% Wasser, 20% Zucker und 5% stickstoffhaltige Substanzen; —
die Feigen, die Scheinfrüchte des echten Feigenbaumes, Ficus Carica; sie enthalten ca. 50% Traubenzucker.

Die quantitative Zusammensetzung der Obst- und Beerenfrüchte ist von verschiedenen Umständen (Reifegrad, Klima etc.) abhängig und schwankt innerhalb weiter Grenzen. Die mittlere chemische Zusammensetzung einiger Früchte ist nach J. König:[1]

	Wieviel Analys.	Wasser	Stickstoffsubstanz	Freie Säure	Zucker
Äpfel	36	84.79 (81.29—89.00)	0.36 (0.15—0.59)	0.82 (0.29—1.88)	7.22 (4.92—10.68)
Birnen	10	83.80 (80.02—86.00)	0.36 (0.21—0.50)	0.20 (0.07—0.58)	8.26 (6.58—11.52)
Zwetschen	4	81.18 (80.10—81.93)	0.78 (0.72—0.87)	0.85 (0.73—0.95)	6.15 (5.29—6.78)
Kirschen	9	79.82 (73.55—88.48)	0.67 (0.40—0.96)	0.91 (0.32—2.00)	10.24 (3.43—18.10)
Erdbeeren	33	87.66 (80.39—91.10)	0.54 (0.27—1.28)	0.93 (0.52—1.65)	6.28 (3.11—9.13)
Stachelbeeren	11	85.74 (81.30—88.14)	0.47 (0.30—0.90)	1.42 (1.03—2.40)	7.03 (6.00—8.24)
Johannisbeeren	7	84.77 (83.42—85.84)	0.51 (0.30—0.77)	2.15 (1.69—2.53)	6.38 (4.78—7.69)

[1] l. c. I, 779 u. II, 815.

	Wieviel Analys.	Sonstige N-freie Extraktst.	Holzfaser und Kerne	Asche	In der Trockensubstanz: Stickstoffsubstanz	Zucker
Äpfel	36	5.81	1.51 (1.45—3.79)	0.49 (0.17—1.03)	2.32 (1.00—3.94)	47.50 (32.34—70.24)
Birnen	10	3.54	4.30 (3.52—5.12)	0.31 (0.20—0.38)	1.94 (1.19—3.00)	48.49 (41.13—71.46)
Zwetschen	4	4.92 (3.65—4.82)	5 41 (4.09—6.40)	0.71	4.06 (3.69—4.31)	32.35 (27.00—35.93)
Kirschen	9	1.76 (0.47—3.20)	6.07 (5.28—9.70)	0.73 (0.35—0.93)	3.45 (2.38—4.75)	50.69 (29.97—52.71)
Erdbeeren	33	0.48	2.32 (0.44—6.03)	0.81 (0.35—1.64)	4.63 (2.19—10.19)	49.97 (25.19—73.86)
Stachelbeeren	11	1.40 (0.51—2.11)	3.52 (2.44—8.00)	0.42	3.22 (2.19—4.81)	49.30 (32.08—55.85)
Johannisbeeren	7	0.90	4.57 (3.94—5.11)	0.72	3.46 (2.00—5.25)	41.78 (33.76—50.63)

Die N-Substanz der Obstfrüchte besteht der Hauptmenge nach aus Pflanzeneiweiß, das beim Kochen der Früchte als Schaum sich abscheidet; die löslichen Kohlehydrate bestehen aus Traubenzucker (Dextrose), Fruchtzucker (Lävulose) und mehr oder weniger großen Mengen von Rohrzucker (H. Buignet[1]). Ferner enthalten die Früchte eine Reihe wenig studierter, stickstofffreier Substanzen, die Pektinstoffe, die zu den Kohlehydraten, den Gummiarten und den Pflanzenschleimen in naher Beziehung stehen. Nach Payen soll als Grundsubstanz dieser Körper die in Wasser unlösliche, in der Intercellularsubstanz der unreifen Früchte abgelagerte Pektose anzusehen sein. Diese wird durch Kochen mit Wasser, durch Einwirkung verdünnter Säuren oder Alkalien, durch den Reifungsprozeß, sowie durch das in den Früchten vorhandene Ferment Pektase in Pektine und Pektinsäuren umgewandelt, in Körper, die zum Teil in Wasser löslich sind, zum Teil in Wasser nur aufquellen und das Gelatinieren der Säfte bedingen.

Die Pektinstoffe stehen zu den Oxycellulosen in Beziehung; sie unterscheiden sich von diesen außer durch das Fehlen der reduzierenden Gruppen besonders dadurch, daß sie neben den eigentlichen Cellulosegruppen noch Pentosengruppen enthalten, weil sie bei der Hydrolyse Arabinose und Xylose liefern und mit Phloroglucin und Salzsäure die violettrote Reaktion geben.

Die Pektinsäuren sind als Acidcellulosen (Cellulosesäuren) anzusehen.

Vergl. B. Tollens, Berl. Ber. 1901. **34**, 1434; ferner C. Wittmann, Über den Pentosangehalt unserer Obstfrüchte und anderer Vegetabilien. Ztschr. landw. Versuchsw. Österreich 1901. **4**, 131; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 987.

[1] Ann. de Chim. et de Phys. III. **61**, 233.

Die prozentische Zusammensetzung der Asche einiger Obst- und Beerenfrüchte ist nach J. König folgende:

	Reinasche in der Trockensubstanz%	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Äpfel (ganze Frucht)	1.44	35.68	26.09	4.08	8.75	1.40	13.59	6.09	4.32	—
Birnen (ganze Frucht)	1.97	54.69	8.52	7.98	5.22	1.04	15.20	5.69	1.49	—
Kirschen (ganze Frucht)	2.20	51.85	2.19	7.47	5.46	1.98	13.97	5.09	9.04	1.35
Pflaumen, Fleisch	2.34	48.54	9.05	11.47	3.58	2.54	16.01	3.23	3.15	0.38
Erdbeeren	3.40	21.07	28.48	14.21	—	5.89	13.82	3.15	12.05	1.69
Stachelbeeren	3.39	38.65	9.92	12.20	5.85	4.56	19.68	5.89	2.58	0.75
Heidelbeeren	2.87	57.11	5.16	7.96	6.11	1.12	17.38	3.11	0.89	—

Die Asche der Heidelbeeren enthält bis 2% Manganoxydoxydul.

Über den Borsäuregehalt einiger Obstsorten siehe E. Hotter, Landw. Versuchsstat. 1890. **38,** 437 u. Ztschr. f. Nahrungsm.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1895. **9,** 1. — Derselbe fand in verschiedenen (8) Obstsorten den Prozentgehalt der Asche an Borsäure, $B(OH)_3$, zu 0.06 bis 0.58.

Siehe ferner Ed. Hotter, Über den Gehalt an Pflanzennährstoffen in Äpfeln u. Birnen. Ztschr. f. landw. Versuchsw. in Österreich 1900. **3,** 583. — Balland, Zusammensetzung und Nährwert der hauptsächlichsten Früchte. Compt. rend. 1899. **129,** 622.

Das Obst wird teils roh, teils in gekochtem Zustande genossen; über die Verdaulichkeit desselben scheinen Versuche nicht vorzuliegen; jedenfalls ist dieselbe beim Genuß des gekochten Obstes eine bessere als beim Genuß rohen Obstes, weil im ersteren Falle den Verdauungssäften ein leichteres Eindringen in die Masse möglich ist. Bei träger Verdauung und trägem Stuhlgang wirkt Obstgenuß (Pflaumenmus, Apfelmus) günstig. Die Pflanzensäuren fördern die Verdauung und ersetzen nach A. Stutzer [Landw. Versuchsst. Bd. 257] die Salzsäure des Magens.

Untersuchung und Beurteilung. Unreifes Kernobst wird an der Farbe der Kerne erkannt, unreifes Stein- und Beerenobst an Farbe, Konsistenz und Geschmack der Proben.

Der Genuß von schimmeligem Obst kann gesundheitsschädlich wirken.

Über Obstfäulnis siehe J. Behrens, Centralbl. f. Bakt. II. 1898. **4,** 514. 547. 577. 635. 700. 739. 770. —

Samenfrüchte.

Die Samenfrüchte, auch Schalenobst genannt, unterscheiden sich von den übrigen Obstfrüchten durch einen hohen Gehalt an Nährstoffen.

Zum Schalenobst gehören:

Die Haselnüsse von Corylus avellana und C. tubulosa L. (Cupuliferae); — die Wallnüsse von Juglans regia (Juglandaceae); —

die Kastanien von Castanea vesca (Cupuliferae); —
die Mandeln von Amygdalis communis (Rosaceae); —
die Paranüsse des tropischen Yuviabaumes, Bertholletia excelsa); —
die Pistazien von Pistacia vera (Anacardiaceae); —
die Erdnüsse, Erdeicheln, die trocknen, reifen Samen von Arachis hypogaea (Caesalpiniaceae).

Die chemische Zusammensetzung einiger Samenfrüchte ist nach J. König (l. c. II, 500) folgende:

	Analysen	Wasser	N-Substanz	Rohfett	Sonstige N-fr. Extraktstoffe
Haselnußkerne	2	7.11 (3.77—10.45)	17.41 (15.62—19.00)	62.60 (58.82—66.47)	7.22
Wallnußkerne	4	7.18 (4.32—10.85)	15.77 (14.10—17.19)	57.43 (48.65—63.77)	13.08 (4.16—16.10)
Mandeln, süße	4	6.02 (3.76—9.53)	23.49 (22.50—25.12)	53.02 (51.42—54.09)	7.84
Mandeln, bittere	1	5.50	34.36[1]	42.80	[2]
Eßkastanie, geschält	5	7.34 (4.91—9.76)	10.76 (6.00—14.59)	2.90 (2.33—3.82)	73.04 (69.04—78.15)
Erdnuß, geschält	9	6.95 (2.75—15.61)	27.65 (23.66—31.12)	45.80 (37.84—51.51)	16.75

	Analysen	Rohfaser	Asche	In der Trockensubstanz: N-Substanz	Rohfett
Haselnußkerne	2	3.17	2.49 (1.83—3.10)	18.73 (16.23—21.22)	67.39 (65.70—69.07)
Wallnußkerne	4	4.59 (1.70—9.59)	2.00 (1.60—2.30)	16.99 (15.82—17.96)	61.87 (54.59—67.15)
Mandeln, süße	4	6.51	3.12 (2.86—3.70)	24.99 (23.90—26.25)	56.42 (50.82—57.82)
Mandeln, bittere	1	[2]	3.20	35.98	44.82
Eßkastanie, geschält	5	2.99 (2.40—3.36)	2.97 (2.32—3.42)	11.61 (6.64—15.75)	—
Erdnuß, geschält	9	2.21 (1.18—4.12)	2.64 (1.63—3.30)	29.71 (25.39—33.73)	49.22 (40.87—55.27)

Die Mandeln enthalten kein Stärkemehl, wohl Traubenzucker (3—5 %) und Dextrin; die bitteren 3—4 % Amygdalin, ein Glykosid und Emulsin (Synaptase), ein Ferment, welches das Amygdalin bei Gegenwart von Wasser in Bittermandelöl (Benzaldehyd), Dextrose und freie Blausäure spaltet.

Auch die Nüsse enthalten kein Stärkemehl; bei längerem Aufbewahren werden sie ranzig (Bildung von Fettsäuren). J. Nessler und v. Fellenberg[3] fanden in drei Sorten Kastanien in Prozenten der Trockensubstanz 60.34 %, 60.44 % und 59.96 % Stärke bezw. in Zucker überführbare Stoffe.

[1] Mit 2.20 % Amygdalin. — [2] 14.14 % sonstige N-freie Extraktstoffe und Rohfaser. — [3] Wochenbl. d. landw. Vereins Baden 1873, 94.

Von der N-Substanz der Erdnuß sind 4—5 % in Form von Amiden vorhanden (König); an Stärke und Cellulose sind 13 %, an Gummi und Zucker etwa 7 % vorhanden.

Siehe auch H. Nördlinger, Über Erdnußgrütze, ein neues fett- und N-reiches Nährmittel. Ztschr. f. angew. Chem. 1892, 689.

Die Zusammensetzung der Asche einiger Samenfrüchte zeigt folgende Tabelle:

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Wallnußkerne	31.11	2.25	8.59	13.03	1.32	43.70	—	—	—
Mandeln, süße	27.95	0.23	8.81	17.66	0.55	43.63	0.37	—	—
Eßkastanie, Kern	56.69	7.12	3.87	7.47	0.14	18.12	3.85	1.54	0.52

8. Gemüse- und Obstkonserven.[1]

Frisches Gemüse und frisches Obst besitzt keine große Haltbarkeit; dasselbe wird daher konserviert, d. h. für längere Zeit haltbar gemacht. Dies Konservieren geschieht nach folgenden Verfahren:

1. Einfaches Trocknen und Pressen der Gemüse unter starkem Druck; Trocknen und Dörren des Obstes in Sonnen- oder künstlicher Wärme.

Solche Konserven werden hergestellt von C. H. Knorr in Heilbronn, von der Hohenloheschen Präservenfabrik, der bayrischen Obst- und Gemüsedörranstalt in Gundelfingen u. a.

Frische zerschnittene Gemüse werden in kochendes Wasser eingetaucht und dann auf Horden getrocknet, Obst wird vor dem Trocknen geschält und in Scheiben geschnitten. Um den Produkten die natürliche Farbe zu erhalten, werden sie auch statt in heißes Wasser in kaltes Wasser getaucht, das 2 % doppeltschwefligsauren Kalk enthält.

2. Sterilisieren nach Apperts Verfahren; Erhitzen und Aufbewahren unter Luftabschluß in Büchsen oder Gläsern, in Wasser für sich allein (grüne Bohnen, Erbsen, Spargel, Blumenkohl, Dunstobst etc.) oder unter Zusatz von etwas Kochsalz oder Zucker.

Die gereinigten Gemüse werden in Blech- oder Glasgefäße eingefüllt und mit Wasser übergossen; einige (Spargel, Blumenkohl etc.) erhalten einen geringen Zusatz von Kochsalz; Obst wird geschält und in den Gefäßen mit etwas Zuckerlösung übergossen. Die eingefüllten Büchsen oder Gläser werden dann in einer konzentrierten Salzlösung ganz allmählich (in $1^1/_2$—2 Stdn.) bis zum Siedepunkte des Wassers erhitzt, dann hält man 20—25 Min. im Sieden, kühlt nun auf 60° ab und verschließt die Gefäße luftdicht (die Büchsen werden verlötet, die Gläser mit Korken gut verschlossen und mit Paraffin gedichtet).

Weil die Gemüse bei dieser Art der Konservierung leicht ihre grüne Farbe verlieren, werden sie (meist mit Kupfersalzen) gefärbt.

[1] Vergl. Ch. Heinzerling, Die Konservierung der Nahrungs- und Genußmittel. Halle 1884.

3. Einmachen in Salz, Essig, Zucker, Alkohol mit oder ohne Zusatz von Gewürzen.

Durch Einsalzen werden besonders konserviert: Weißkohl, Bohnen, Gurken etc.

Weißkraut und Bohnen werden zerschnitten und mit Kochsalz in Fässer eingestampft. Das Salz entzieht den Gemüsen durch Osmose Wasser; es bildet sich eine Salzlauge, welche zwar die Fäulnis, aber nicht die Tätigkeit des Milchsäurefermentes verhindert. Da aber die von dem Fermente gebildete Milchsäure ein Gift für die Milchsäurebakterien ist, sterben diese, wenn eine bestimmte Menge Milchsäure vorhanden ist, und Kochsalz und Milchsäure wirken nun als Antiseptikum und geben den beliebten angenehmen Geschmack des so entstandenen Sauerkrautes.

Vergl. R. Aderhold, Untersuchungen über das Einsäuern von Früchten und Gemüsen. Landw. Jahrb. 1899. **28**, 69.

In Essig, meist unter Zusatz von Gewürzen, werden eingemacht: Gurken, rote Rüben, Kirschen, Zwetschen, Bohnen (Zusatz von Estragon, Gurkenkraut etc.).

Zum Einmachen von Gurken verwendet man starken Weinessig, in welchem die Früchte gekocht werden; ein Teil des durch das Kochen zu schwach gewordenen Essigs wird abgegossen und durch frischen, stärkeren Essig ersetzt.

Rote Rüben werden zuerst gekocht, dann mit Essig übergossen und unter Gewürzzusatz in Gefäßen aufbewahrt.

Mixed Pikles bestehen aus kleinen Gurken, jungen Zwiebeln, jungen Maiskolben, Möhrenschnitten, unreifen Vitsbohnenschoten etc., die mit verschiedenem Gewürz gemischt in Essig eingelegt sind.

Obst wird am besten in Zucker, Essig, Alkohol mit oder ohne Zusatz von Konservierungsmitteln (Salizylsäure etc.) eingemacht (Behandlung mit wasserentziehenden und gärungshemmenden Substanzen, Aufbewahrung unter Luftabschluß. Die Zuckerlösungen entziehen den Fermenten auf osmotischem Wege das ihnen zur Existenz nötige Vegetationswasser).

Tadelloses, geschältes und gekerntes Obst wird in weithalsige, sorgfältig gereinigte Flaschen gebracht und mit auf 50—60° erhitzter Zuckerlösung übergossen (gleiches Gewicht Zucker und Obst). Man erhitzt dann meist noch 1—$1^1/_2$ Stunde und verschließt hermetisch (in noch heißem Zustande).

Früchte mit feinem Aroma (Erdbeeren, Himbeeren) werden nicht erhitzt, sondern lagenweise mit gestoßenem Zucker überschüttet und geschüttelt; der ausfließende Saft löst den Zucker; die Zuckerlösung aber nimmt die aromatischen Substanzen der Früchte auf. Über kandierte Früchte siehe auch Seite 276.

Beim Einmachen in Essig löst man vorher in diesem Zucker auf und gießt sodann über die Früchte.

Zum Einmachen in Alkohol ist etwa 30proz. Alkohol zu benutzen; bei höherem Alkoholgehalt tritt Wasserentziehung und Einschrumpfen der Früchte ein. Damit der Alkohol nicht zu viel aromatische Stoffe und Zucker extrahiert, setzt man vorher 8—10% Zucker zu. In Alkohol eingemachte Früchte werden in Frankreich „Chinois" genannt.

Für die Konservierung von Obst kommen auch noch folgende Methoden in Betracht.

4. Aufbewahrung in kalten Räumen. Die günstigste Temperatur ist 2—4° C.; eine Aufbewahrung in dunklen Räumen ist zweckmäßig, um nicht durch Lichtzutritt die noch fortdauernde Kohlensäureausscheidung (Zersetzung von Zucker) zu beschleunigen.

5. Überziehen mit Paraffin, Kollodium etc., um das Eindringen von Fäulniskeimen und Sporen zu verhindern. Die Früchte werden in auf 65—70° erhitztes Paraffin getaucht, bis sie vollständig umhüllt sind; durch die Hitze wird auch ein großer Teil der den Früchten anhaftenden Pilze getötet.

Pilze werden meist durch Trocknen konserviert; Trüffeln werden auch in Olivenöl eingelegt.

Über die Bereitung der Fruchtsäfte, Gelees etc. siehe folgendes Kapitel.

Die **Zusammensetzung** der nur getrockneten und gepreßten Konserven entspricht, abgesehen von dem erniedrigten Wassergehalte, derjenigen der frischen Ware. Bei Anwendung von Einmachflüssigkeiten gehen leicht lösliche Stoffe aus den Konserven in die Flüssigkeit über und umgekehrt. —

Einige Analysen von Gemüsekonserven siehe bei M. Holtz, Apoth.-Ztg. 1885. **10**, 179; H. Röttger, Chem.-Ztg. 1890. **14**, 1140.

Untersuchung von Gemüse- und Fruchtkonserven.

1. **Prüfung auf Unverdorbenheit.** Hier kommt in Betracht: Schimmel- und Bakteriengehalt, Behaftetsein mit Käfern, Milben; eingetretene Gärung oder Fäulnis. Die Ursache der Verderbnis können sein: fehlerhafte Darstellung, ungenügende Sterilisierung, mangelhafter Verschluß, ungenügende Konzentration der Einmachflüssigkeiten (Essig, Zuckerlösung), Aufbewahrung von Dörrgemüsen in feuchten Räumen. —

Die Prüfung der Konserven auf ihre Beschaffenheit geschieht einerseits durch die Sinnenprüfung (Farbe, Geruch, Geschmack), andererseits durch mikroskopische Untersuchung der natürlichen wie der im Kulturkolben behandelten Substanz. Vergl. Vereinb. f. d. Deutsche Reich I, 20.

Das Verdorbensein des Inhaltes von Konservenbüchsen erkennt man vielfach schon daran, daß die Büchsen durch im Innern infolge eingetretener Gärung entwickelte Gase (Kohlensäure etc.) aufgetrieben sind.

Vergl. R. Aderhold, Notiz über die Verderber von Gemüsekonserven. Centralbl. f. Bakt. II. 1899. **5**, 17.

2. **Nachweis von Metallgiften.** Hier ist zu prüfen: auf Kupfer und Nickel, die von einer absichtlichen Färbung mit Kupfer- oder Nickelsulfat oder von der Benutzung kupferner Kochgeschirre bei Herstellung der Konserven herrühren können;[1] auf Blei und Zinn, die aus den Einmachgefäßen, dem Büchsenmaterial,[2] aus Tongefäßen,[3] aus Staniolverpackung,[4] Gummidichtungen, von Lötstellen her aufgenommen sein können, besonders wenn der Inhalt der Büchsen in Gärung überging; auf Zink (in gedörrtem Obst, Apfelschnitten, von der Verwendung verzinkter Horden oder vom Bestreuen mit Zinkoxyd zur Erhaltung der weißen Farbe herrührend). Zink kann auch aus Gummidichtungen stammen. —

Blei läßt sich in Büchsenkonserven zuweilen in Form von Bleikügelchen (von der Lötung herrührend) mit der Lupe erkennen.[5]

Um Kupfer nachzuweisen und zu bestimmen, kann man die zerkleinerte Masse (etwas 50 g) in Porzellanschalen oder -tiegeln eintrocknen und veraschen, die Asche mit Salpetersäure ausziehen, die Lösung zur Trockne eindampfen, den Rückstand mit Salzsäure aufnehmen, Schwefelwasserstoff einleiten etc.

Vergl. K. B. Lehmann, Arch. f. Hyg. 1895. **24**, 1. 18. 73; 1896. **27**, 1. — V. Vedrödi, Chem.-Ztg. 1896. **20**, 584.

Für den Nachweis und die Bestimmung von Blei, Zinn und Zink empfiehlt sich die Verkohlung und Veraschung mit reinster, konzentrierter Schwefelsäure unter Zuhilfenahme von Salpetersäure oder das Verfahren nach A. Halenke (siehe S. 239); bei einfacher Veraschung können Verluste entstehen.

Behufs Nachweis und Bestimmung des Zinks in Apfelschnitten trocknet und verascht man 50 g Apfelschnitten in einer geräumigen Platinschale vorsichtig,[6] laugt die Kohle mit Salzsäure aus und brennt die rückständige Kohle weiß. Den salzsauren Auszug oxydiert man durch Erhitzen mit etwas chlorsaurem Kali,[7] verjagt das Chlor und fällt dann Eisen nnd Tonerde mit Ammoniak; diese Fällung mit Ammoniak wiederholt man (event. Zusatz von 1 Tropfen Eisenchlorid). Das Filtrat wird essigsauer gemacht, erwärmt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das event. gefällte, abfiltrierte Schwefelzink wird in Salzsäure gelöst, mit kohlensaurem Natron wieder gefällt und als Zinkoxyd gewogen.

Oder man trocknet ca. 50 g zerkleinerte Apfelschnitten im großen Porzellantiegel 3 Stunden lang bei 125°. Die erkaltete Substanz zerreibt man und mischt sie mit einem Gemenge von 25 ccm Salpetersäure (spez. Gew. = 1.31) und 10 ccm konz. Schwefelsäure. Die völlige Veraschung geschieht nun bei kaum beginnender Rotglut. Die Asche wird mit wenig Salpetersäure übergossen und auf dem Wasserbade eingedampft. Der in Wasser gelöste Rückstand wird filtriert, mit kohlensaurem Natron genau neutralisiert und mit Natriumacetat und Essigsäure die alkalischen Erden, Eisen und Phosphorsäure ausgefällt. Im Filtrate kommt

[1] Vergl. W. Reuß, Färben von Konserven. Berl. Ber. 1893. **26**, Ref. 977. — [2] E. Ungar u. G. Bodländer, Ztschr. f. Hyg. 1887. **2**, 241; Erg.-Heft z. Centralbl. f. allg. Gesundheitspflege **1**, 49; — H. Bekurts, Apoth.-Ztg. 1896. **11**, 584. — [3] Apoth.-Ztg. 1897, 88. — [4] M. Holz, Apoth.-Ztg. 1898. **13**, 6. — [5] Vergl. R. Frühling, Ztschr. f. öff. Chem. 1898. **4**, 6. — [6] Ein Verlust an Zink ist nicht zu befürchten! — [7] Wichtig ist die völlige Zerstörung der organischen Substanz, anderenfalls mangelhafte Fällung des Zinks.

das Zink zur Fällung. (Das Schwefelzink muß event. zur völligen Befreiung von Eisen nochmals gelöst und gefällt werden).

Vergl. Janke, Bestimmung v. Zink in Nahrungsmitteln. Chem.-Ztg. 1896. **20,** 800 (hier auch weitere Literatur). — K. B. Lehmann, Beiträge zur Bestimmung u. hyg. Bedeutung des Zinks. Arch. f. Hyg. 1897. **28,** 291. — Ferner siehe: F. Wirthle, Chem.-Ztg. 1900. **24,** 263 (Best. des Zinns u. Verbindungsform desselben in Konserven). — L. Laband, Elektrolyt. Best. v. Metallen in Nahrungsmitteln. Inaug.-Diss. München 1899 (gedruckt 1901). — Chr. Mebold, Best. v. Metallspuren in Nahrungs- u. Genußm. durch Elektrolyse. Inaug.-Diss. Würzburg 1901.

3. **Nachweis von Konservierungsmitteln.** Als Konservierungs- und Bleichmittel finden Anwendung Salizylsäure, Borsäure, Borate, lösliche Salze der schwefligen und unterschwefligen Säure, Fluorsalze, Formalin etc.

Über den Nachweis siehe unter „Fleisch" und „Milch".

Schweflige Säure erkennt man an dem Auftreten von Schwefelwasserstoff nach Zusatz von chemisch-reinem Zink und Salzsäure (blinde Versuche von der betreffenden Probe mit Salzsäure für sich allein, andererseits von Zink und Salzsäure für sich allein sind nebenher auszuführen). Die gewichtsanalytische Bestimmung erfolgt durch Destillation im Kohlensäurestrom.

4. **Nachweis von Färbungsmitteln außer Kupfer und Nickel** (Teerfarbstoffe).

Siehe bei „Fleisch" und „Wein".

5. **Nachweis von Versüßungsmitteln.**

a) Dextrinhaltiger Stärkesirup. Trennung der Früchte vom Safte. Feststellung des Gewichtes und Prüfung nach Kap. 9, 5 u. 6.

b) Künstliche Süßstoffe. Siehe Kap. 12.

6. **Amtliche Anweisung zur Ermittelung des Rohrzuckergehaltes in Früchten, die unter Verwendung von Stärkezucker verzuckert oder in Zuckerauflösungen eingemacht sind.**

Siehe: Ztschr. f. analyt. Chem. 1901. **40.** Amtliche Verordnungen und Erlasse 25.

Eine abgewogene Menge Substanz wird in einem Siebe oder auf einem Trichter von der Flüssigkeit befreit (Abtropfenlassen). Dann werden, nachdem bei Steinobst die Steine ohne Verlust vorsichtig entfernt und gewogen sind, die Früchte zuerst für sich allein, dann mit der vorhin abgetropften Zuckerlösung vier- bis fünfmal durch eine gut verzinnte Fleischhackmaschine geschickt.

200 g des so erhaltenen Breies werden mit 1 Liter destillierten Wassers verdünnt und unter häufigem Umschütteln 24 Stdn. an einem kühlen Orte stehen gelassen. Nach dem letzten Absetzen filtriert man 200 ccm durch ein großes Faltenfilter.

50 oder 100 ccm des Filtrates werden auf 500 ccm verdünnt und in je 25 ccm dieser Lösung der direkt reduzierende Zucker nach Meißl bestimmt.

Weitere 50 ccm des ursprünglichen Filtrates werden mit 25 ccm Wasser und 5 ccm Salzsäure (1.19) 5 Minuten bei 67—70° invertiert und nach Neutralisation auf 1 Liter verdünnt; in 25 ccm dieser Lösung wird nun der Gesamtzucker (nach Meißl) bestimmt.

Aus der Differenz der beiden Bestimmungen wird der Rohrzuckergehalt berechnet. Vergl. Kap. 9, 6.

7. **Verfälschung des verwendeten Essigs mit Mineralsäuren.** Siehe bei „Essig".

8. Eine chemische Untersuchung der Konserven selbst auf ihre Bestandteile: **Wasser, Stickstoffsubstanz, Zucker, Fett, Rohfaser** und **Mineralbestandteile** wird selten notwendig sein. Wird ein solche verlangt, dann werden die getrockneten Waren nach entsprechender Zerkleinerung und Mischung direkt der Analyse unterworfen. Die in Salz- oder Zuckerlösungen, in Essig oder in Öl eingelegten Waren müssen durch Abtropfenlassen auf einem Sieb oder Trichter und Waschen mit entsprechenden Lösungsmitteln (Wasser, Äther) von dem Einmachmittel befreit, dann jene gewogen, getrocknet, zerkleinert und untersucht werden; andererseits wird auch die Einmachflüssigkeit für sich gewogen und untersucht.

9. **Bestimmung freier Säuren.** Man verteilt 10—20 g Substanz in Wasser und titriert abgemessene Teile der Lösung mit Normalnatronlauge (Tüpfeln auf Azolithminpapier). Der Befund wird als Acidität in Kubikzentimeter verbrauchter Normallauge auf 100 g Substanz angegeben.

Beurteilung der Gemüse- und Obstkonserven.[1]

Getrocknete Gemüse und Früchte sollen einen reinen und frischen Geruch besitzen; verschimmelte, durch Insekten angefressene, mit Milben, Schmutz etc. behaftete Trockenfrüchte sind als verdorben zu beanstanden.

Konserven, in denen Fäulnisvorgänge (Gärung) eingetreten sind, müssen ebenfalls als verdorben angesehen werden; dieselben sind wahrscheinlich durch Ptomainbildung gesundheitsschädlich. Auf Konserven befindliche, leicht abhebbare Schimmelüberzüge sind, wenn die Konserven keine anderweitige Veränderung erfahren haben, kaum zu beanstanden. Da die Gemüse und Früchte im natürlichen oder nur gröblich zerkleinerten Zustande zur Konservierung gelangen, so ist eine Verfälschung der einzelnen Sorten, auch mit minderwertigem Material, nicht leicht möglich, weil sie schon an dem äußeren Aussehen erkannt würde.

Leichter zu bewerkstelligen und als Fälschung anzusehen ist die Beimengung minderwertiger oder gar giftiger Agaricus-Arten zu getrockneten echten Feldchampignons (Agaricus campestris), ferner die Beimengung von Kartoffelbovisten zu getrockneten Trüffeln. Beschädigten Trüffeln, die als schädlich gelten, wird durch Bestreichen mit gefärbter Erde ein besseres Aussehen verliehen. Dies ist ebenso wie die künstliche Grünfärbung von altem oder gebleichtem Gemüse als Verfälschung anzusehen. Auch das Färben von jungem, frischem, ursprünglich tadellosem Gemüse durch Zusatz von Kupfersulfat oder durch Kochen der Gemüse in kupfernen Kesseln behufs Erhaltung der ursprünglich grünen Farbe ist nach § 1 des Farbengesetzes vom 5. Juli 1887 nicht zulässig.

[1] Siehe Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 111.

Mit Rücksicht darauf, daß geringe Mengen Kupfer für den menschlichen Organismus relativ ungefährlich sind, daß Spuren von Kupfer in vielen Pflanzen von Natur aus enthalten sind, und endlich im Hinblick auf die Interessen der Konservenfabriken wird im Einverständnisse mit diesbezüglichen Erlassen der einzelnen Bundesstaaten (1896) ein geringer Kupfergehalt in den Konserven nicht beanstandet. Die freie Vereinigung bayr. Vertr. d. angewandten Chemie nahm 1892 in Regensburg einstimmig den Antrag an: „Auf Grund der seitherigen Erfahrungen ist ein Gehalt von 25 mg Kupfer in einem Kilo Konserven als der Gesundheit nicht schädlich zu erachten." Vergl. G. Wolfhügel, Arb. d. Kaiserl. Ges.-Amt 1887. **2.** — A. Tschirch, Das Kupfer vom Standpunkte der gerichtl. Chemie, Toxikologie u. Hygiene. Stuttgart 1893. — J. Mayrhofer, Ber. üb. d. 10. Vers. bayr. Chem. in Augsburg 1891. — K. B. Lehmann u. J. Mayrhofer, Ber. üb. d. 11. Vers. bayr. Chem. in Regensburg 1892. — A. Halenke, Ber. üb. d. 18. Vers. bayr. Chem. in Würzburg 1899. — V. Vedrödi, D. Kupfer als Bestandteil d. Sandböden in unseren Kulturgewächsen. Chem.-Ztg. 1893. **17,** 1932. — K. B. Lehmann, Hyg. Studien über Kupfer. Arch. f. Hyg. 1895. **24,** 1. 18. 73; 1896. **27,** 1. — J. Brandl, Experim. Unters. über Wirkung, Aufnahme u. Ausscheidg. von Kupfer. Arb. d. Kaiserl. Ges.-Amt. 1896. **13,** 104.

Auch Blei, Zinn, Zink oder deren Verbindungen dürfen in Konserven nicht vorkommen; hier ist wiederum zu berücksichtigen, daß wie Kupfer, so auch geringe Mengen von Zink in Gemüsen, Früchten und anderen Pflanzen vorkommen (aus zinkreichen [Galmei-] Böden aufgenommen).

Der künstliche Zusatz von löslichen Salzen oder Verbindungen dieser Metalle ist nach dem Farbengesetz vom 5. Juli 1887 nicht erlaubt.

Siehe: L. Laband, Zur Verbreitung des Zinkes im Pflanzenreiche. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4,** 489. — P. Kulisch, Zinkgehalt des in Deutschland hergestellten Dörrobstes. Ztschr. angew. Chem. 1898, 1015. —

Der öfter zu beobachtende, moiréeartige Belag, die Schwarzfärbung der Innenwände von Blechbüchsen, die konservierte Spargel oder Erbsen enthielten, wird durch die in diesen Gemüsen, besonders den Erbsen enthaltenen, sehr leicht zersetzbaren Schwefelverbindungen — ein eingeführter Silberlöffel wird in kurzer Zeit schwarz (AgS) — verursacht, welche unter Bildung von Schwefelzinn, dem mitunter eine Eisenverbindung beigemengt ist, auf den Zinnbelag einwirken. Sie ist nicht auf mangelhafte Verzinnung der Büchsen oder auf Einwirkung von Schwefel aus Gummidichtungen zurückzuführen.

Wenn die Konserven nicht auch verfärbt sind, ist eine Braun- oder Schwarzfärbung der Büchsenwandungen nicht zu beanstanden.

Vergl. H. Thoms, Ber. d. pharm. Ges. 1894. **4,** 87. — A. Rößing, Ztschr. anal. Chem. 1896. **35,** 38.

Konservenbüchsen müssen auf der Innenseite den Bedingungen des § 1 des Blei- und Zinkgesetzes vom 25. Juni 1887 entsprechen, d. h. sie dürfen nicht an der Innenseite mit einer in 100 Gewichtst. mehr als 1 Gewichtst. Blei enthaltenden Metalllegierung verzinnt oder mit einer in 100 Gewichtst. mehr als 10 Gewichtst. Blei enthaltenden Metalllegierung gelötet sein.

Der Zusatz von Konservierungsmitteln mit Ausnahme von Kochsalz, Essig und Zucker ist zu beanstanden; wenigstens soll die Verwendung anderer Konserviermittel nur gegen deutliche Deklaration gestattet sein.

Schweflige Säure ist auf alle Fälle zu beanstanden.

Über die Entstehung von Schwefelwasserstoff und Methylmerkaptan beim Kochen von Gemüsen siehe Niemann, Arch. f. Hyg. 1893. **19**, 126.

Die Färbung mit Teerfarbstoffen und mit an sich nicht unschädlichen Färbemitteln ist zu beanstanden; die Färbung mit unschädlichen Farbstoffen ist nur dann erlaubt, wenn dadurch der Ware keine bessere Farbe bezw. keine bessere Beschaffenheit erteilt wird, als sie nach ihrer natürlichen Beschaffenheit besessen hat oder beanspruchen kann.

Die Verwendung von Saccharin oder anderen künstlichen Süßstoffen zur gewerbsmäßigen Herstellung von Konserven ist nach dem Gesetz vom 6. Juli 1898, betreffend den Verkehr mit künstlichen Süßstoffen, verboten.

Die Verwendung von Stärkezucker und Stärkesirup muß deklariert werden.

9. Fruchtsäfte und Gelees.

(Obskraut, Marmeladen, Pasten, Limonaden.)

Reine Fruchtsäfte[1] nennt man die aus zerquetschten Früchten ohne jeden Zusatz gewonnenen Flüssigkeiten; dieselben bilden das Ausgangsmaterial für die Herstellung der Fruchtsäfte und Gelees des Handels und Haushaltes, wie auch der Obstweine.

Die Fruchtsäfte des Handels werden erhalten durch Einwirkung konservierender Agentien auf die reinen Fruchtsäfte. Als Konservierungsmethoden kommen in Betracht: Einkochen, Pasteurisieren, alkoholische Gärung, konservierende Zusätze (Alkohol, Zucker).

Zur Bereitung der Fruchtsäfte etc. werden die Früchte im rohen oder gekochten Zustande zerquetscht und entweder, nachdem sie eine gewisse Gärung durchgemacht haben (Himbeersaft etc.), oder auch ohne eine solche ausgepreßt oder zum freiwilligen Abfließen des Saftes hingestellt. Das Abgelaufene wird entweder in der Kälte mit Zucker versetzt oder mit Zucker eingekocht, wodurch man je nach dem Grade des Einkochens die dickflüssigen Fruchtsirupe oder die in der Kälte erstarrenden Gelees gewinnt.

Wird der Saft für sich eingekocht, so erhält man z. B. aus Süßäpfeln oder einer Mischung von Äpfeln und Birnen das sog. Apfelkraut oder Apfelmus, vielfach auch Apfelgelee genannt; aus Zuckerrüben wird auf gleiche Weise das Rübenkraut gewonnen.

Wird der Saft mit dem Fruchtfleische (die ganze Frucht) nach etwaiger Trennung von Steinen etc. mit oder ohne Zuckerzusatz verarbeitet, so erhält man breiige Marmeladen oder bei noch weiterem Einkochen die in der Kälte fest werdenden Pasten.

Durch die Gärung werden die in den fleischigen und saftigen Früchten vorhandenen Pektinstoffe, welche beim Einkochen des Saftes eine Gallertbildung

[1] Vergl. „Fruchtsäfte" im Cod. alim. Austr.; Forschungsber. 1894. **1**, 462.

hervorrufen würden, in Metapektinsäure umgewandelt, die weder durch Alkohol fällbar ist, noch mit Wasser oder Zuckerlösung gallertartig erstarrt.

Die frischen, zerdrückten Früchte (Kirschen, Himbeeren, Erdbeeren) werden in einem bedeckten Gefäße bei ca. 20° der Gärung überlassen. Gut ist es, etwa 2% Zucker zuzumischen. Nach einigen Tagen ist die Gärung beendet, was man daran erkennt, daß eine kleine filtrierte Probe, mit $^1/_2$ Volum 90 proz. Alkohol gemischt, nicht mehr getrübt wird. Der Saft wird nun mit Zucker (Rohr- oder Rübenzucker, auf 1 Gew.-T. Saft 1.4—1.6 T. Zucker) soweit eingekocht, als es zur Konservierung erforderlich ist. Weitere Zusätze finden nicht statt.

Die Gelees werden hergestellt, indem man die weichgekochten Früchte durch ein Sieb oder Tuch treibt und dann unter Zuckerzusatz einkocht. Die hier nicht beseitigten Pektinstoffe veranlassen das gallertartige Erstarren.

Limonaden sind Mischungen von Fruchtsäften mit Wasser und Zucker; Brauselimonaden enthalten noch Kohlensäure (Verwendung künstlichen Mineralwassers).

Vergl. E. Harnack, Pharm. Ztg. 1890, 399. — Lübeck, Ztschr. f. d. ges. Kohlens.-Industrie 1895. **1**, 353. 419. — A. Juckenack, Apoth.-Ztg. 1899. **14**, 625.

Außer den in Vorstehendem schon berührten Grundstoffen der Fruchtsäfte gelten als weitere normale Bestandteile derselben noch geringe Mengen von Gewürzen (Vanille, Zimt etc.) und von Alkohol.[1]

Als abnorme Beimengungen (Verunreinigungen, Verfälschungen) sind anzusehen: gesundheitsschädliche Metalle, Zusätze von Konservierungsmitteln (Salizylsäure, Benzoesäure, Borsäure, schweflige Säure, schwefligsaurer Kalk etc.), anorganischen und organischen Säuren, Stärkezucker und Stärkesirup, künstlichen Süßstoffen, künstlichen Aromastoffen, fremden Farbstoffen, gelatinierenden (Gelatine, Agar-Agar) und Schaum erzeugenden Mitteln (Saponin).

Die Fruchtsäfte (besonders der Himbeersaft) enthalten manchmal gar keinen echten Saft, sondern sind Fabrikate aus Zuckersirup, der mit dem betr. Fruchtäther parfümiert und mit organischen Farbstoffen gefärbt ist.

Obstkraut wird oft durch Zusatz billigerer Sirupe verfälscht (Zusatz von Rübenkraut zu Obstkraut, von Stärkesirup zu Rüben- und Obstkraut). Limonaden werden vielfach hergestellt durch Lösen von Zucker oder künstlichen Süßstoffen in kohlensäurehaltigem Wasser unter Zusatz der entsprechenden Farbstoffe und Geschmacksessenzen. Marmeladen werden hergestellt aus Preßrückständen (Himbeer- etc. Trestern), Stärkesirup (bis 75%), Gelatine, Agar-Agar, organischen Säuren, künstlichen Fruchtessenzen und Teerfarbstoffen. Vergl. Look, Ztschr. öffentl. Chem. 1899. **5**, 359.

Die in neuerer Zeit in den Handel gelangten Geleeextrakte (K. P. Töllners Götterspeise, Dr. Ötkers Puddingpulver, Dr. E. Cratos Puddingpulver etc.) bestehen aus Gelatine-, Gummi-, Stärkemehl- (Kartoffel-, Maisstärke), Zucker-, Wein- oder Zitronsäurepulver mit etwas Fruchtäther und Farbstoff. Vergl. Ztschr. öffentl. Chem. 1900. **6**, 299; A. Bömer, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**,

[1] Vergl. J. Wolf, Methylalkohol in Fruchtsäften. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 391.

1130; A. L. Winton, A. W. Ogden u. W. L. Mitchell, 23. Jahresber. der Connecticut. Agric. Experim. Stat. 1899, New-Haven Conn. 1900, 112. — Ferner C. Amthor und J. Zink, Verfälschung v. Himbeersaft. Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1893. **7**, 130; G. Weinedel, Technik der künstl. u. natürl. Fruchtsaft- und Essenzenfabrikation. Pharm. Ztg. 1899. **44**, 750. 759. 770.

J. König und M. Wesener[1] geben folgende **Zusammensetzung** reiner Proben von Obst-, Rüben- etc. Kraut:

	Wasser	Fruchtzucker (Dextrose)	Rohrzucker	N
Obstkraut	34.88	52.94	2.77	0.200
(10 Proben)	(32.72—41.75)	(46.88—57.80)	(Spur—6.52)	(0.159—0.230)
Rübenkraut	28.01	17.85	43.63	0.727
(5 Proben)	(26.46—28.69)	(13.67—22.64)	(37.76—51.09)	(0.51—0.92)
Möhrenkraut	31.19	40.30	12.64	0.612
Malzkraut	24.50	Maltose 50.77	—	0.516

	Äpfelsäure	Nichtzucker[2]	Asche	P_2O_5
Obstkraut	2.264	5.23	1.92	0.160
(10 Proben)	(1.156—4.237)	(0.13—16.79)	(1.74—2.06)	(0.111—0.196)
Rübenkraut	1.409	5.30	3.80	0 419
(5 Proben)	(0.282—1.688)	(2.70—7.60)	(3.07—4.48)	(0.319—0.537)
Möhrenkraut	2.363	7.60	5.85	0.481
Malzkraut	1.227	22.13	1.37	0.718

	K_2O	CaO	MgO	Drehung der Lösung 1:10
Obstkraut	0.96	0.139	0.070	− 4.45°
(10 Proben)	(0.87—1.14)	(0.100—0.170)	(0.049—0.110)	(−3.57—5.49)
Rübenkraut	1.49	0.104	0.201	+ 5.36°
(5 Proben)	(1.05—1.90)	(0.070—0.140)	(0.163—0.259)	(+4.25—6.40)
Möhrenkraut	2.18	0.296	0.123	+ 0.45°
Malzkraut	0.22	0.104	0.232	+ 19.50°

Vergl. A. Kremla, Beiträge zur Kenntnis d. chem. Zusammensetzung reiner Fruchtsäfte. Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hygiene u. Warenkunde 1893. **7**, 365. — A. Einecke, Beitr. z. Kenntnis d. chem. Zus. v. Säften verschiedener Stachel-, Johannis- u. Erdbeeren. Landw. Versuchsst. 1896. **48**, 131. — Truchon und Martin-Claude, Üb. d. Zus. gewisser Fruchtsäfte etc. Ann. chim. anal. 1901. **6**, 85; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 703. — Th. Wetzke, Zitronenlimonadenessenzen. Ztschr. öffentl. Chem. 1901. **7**, 57.

Untersuchung der Fruchtsäfte etc.

1. **Wassergehalt bezw. Gehalt an Trockensubstanz.** Derselbe kann bei alkoholfreien Erzeugnissen durch Bestimmung der Trockensubstanz ermittelt werden. Ist Alkohol vorhanden, so ist derselbe zu

[1] Ztschr. analyt. Chem. 1889. **28**, 404. — [2] = Differenz der Summe (Wasser + Zucker + Säure + Asche) von 100.

bestimmen und von der Summe der flüchtigen Bestandteile in Abzug zu bringen.

Eine direkte Bestimmung der Trockensubstanz kann durch Eintrocknen von 2—3 g des Erzeugnisses mit ausgeglühtem Seesand geschehen. (Vakuumtrockenschrank!)

Da beim Eindampfen von Fruchtsäften unter der Einwirkung der Fruchtsäuren stets eine Invertierung von Rohrzucker zu Invertzucker vor sich geht und hierdurch eine Erhöhung des Extraktgehaltes bewirkt wird, ist es geraten, in allen Fällen, in denen eine Säure und Rohrzucker enthaltende alkoholische Flüssigkeit vorliegt, den Extraktgehalt nicht durch direktes Eintrocknen oder durch Ermittelung des spezifischen Gewichtes des Destillationsrückstandes zu bestimmen, sondern das spez. Gewicht der entgeisteten Flüssigkeit aus der Differenz des ursprünglichen Gewichtes und den des Destillates zu berechnen und den entsprechenden Extraktgehalt den Tabellen von K. Windisch (Tab. VII am Ende des Buches) zu entnehmen.

Vergl. W. Fresenius, Ztschr. analyt. Chem. 1899. **38**, 35. — Ed. Späth, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 104.

2. **Mineralstoffe.** In bekannter Weise in etwa 25 g Substanz.

3. **Phosphorsäure, Kalk, Magnesia, Kali.** Lösen der Asche von 25 g Substanz in Salzsäure, Auffüllen mit Wasser auf 250 ccm; in je 50 ccm werden die einzelnen Bestandteile in bekannter Weise bestimmt.

4. **Gesundheitsschädliche Schwermetalle.** Auf diese prüft man, wenn es sich um nicht flüchtige Metalle handelt, in der vorsichtig hergestellten Asche; anderenfalls ist eine Zerstörung der organischen Substanz auf nassem Wege vorzunehmen. Vergl. bei „Mehl" und die reichsgesetzl. Vorschrift vom 10. April 1888 (siehe Kap. 13).

Kupfer kann qualitativ durch Eintauchen eines blanken Messers (24 Stdn.) in die Substanz erkannt werden.

5. **Optisches Verhalten** (in Lösung 1:10).

a) 10 g Sirup, Gelee etc. werden in ca. 80 ccm Wasser gelöst bezw. mit 80 ccm Wasser ausgelaugt, mit 10—20 ccm Bleiessig[1] versetzt, auf 100 ccm gebracht und filtriert. 75 ccm Filtrat werden mit festem phosphorsaurem Natron behandelt (zur Beseitigung des überschüssigen Bleies) und mit Wasser auf 82.5 ccm gebracht. Man filtriert und polarisiert die Lösung im 220 mm-Rohr.

b) Zum Zwecke der Inversion werden 50 ccm des polarisierten Filtrates mit 3 ccm HCl vom spez. Gew. 1.19 (38.8%) versetzt, auf 67—70° C. erwärmt und unter öfterem Umschütteln 5 Min. bei dieser Temperatur gehalten. Man kühlt sofort ab, neutralisiert mit festem, kohlensaurem Natron[2], füllt auf 100 ccm auf und polarisiert im 220 mm-Rohr. Verdoppeln des Resultates!

[1] Zum Zwecke der Klärung und Ausfällung optisch aktiver Nichtzuckerstoffe.
[2] Event. Überschuß mit HCl auszugleichen.

Rechtsdrehung oder nur geringe Linksdrehung nach der Inversion deutet auf Anwesenheit von Stärkezucker.

Vergl. noch C. H. Wolf, Rep. anal. Chem. 1882. **2**, 343. — A. Stutzer, Ztschr. angew. Chem. 1888, 700. — J. König u. M. Wesener, Ztschr. analyt. Chem. 1889. **28**, 404. — Kyll, Chem.-Ztg. 1889. **13**, 66.

6. **Bestimmung der Zuckerarten.** Von Zuckerarten ist in den hier in Betracht kommenden Produkten stets vorhanden Invertzucker, meist auch unveränderter Rohrzucker; war Stärkezucker (Stärkesirup) verwendet, so ist auch auf Dextrose, Dextrin und Maltose Rücksicht zu nehmen. 10 g Substanz werden in 1 Liter Wasser gelöst oder mit 1 Liter Wasser ausgelaugt; die Lösung wird filtriert.

Muß die Lösung entfärbt werden, so löst man 10 g in etwa 400 ccm Wasser, fällt mit Bleiessig und füllt auf 500 ccm auf; aus 400 ccm Filtrat wird das überschüssige Blei mit festem, phosphorsaurem Natron gefällt, dann wird auf 800 ccm aufgefüllt und filtriert.

Enthält die Substanz Alkohol, so dunstet man diesen nach vorhergehender Neutralisation der Flüssigkeit ab. Manchmal ist eine geringere Verdünnung als 1 : 100 angebracht; es ergibt sich das aus einer annähernden Extraktbestimmung.

a) Von diesem Filtrate (Lösung 1 : 100) dienen 25 ccm zur Bestimmung des Invertzuckergehaltes nach Meißl. Siehe Tabelle IV am Schlusse dieses Buches.

b) Weiter werden 75 ccm obiger Lösung (1 : 100) mit 5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 (38.8%) auf 67—70° erwärmt, 5 Minuten unter öfterem Umschütteln bei dieser Temperatur gehalten (invertiert), dann rasch abgekühlt, mit festem kohlensaurem Natron fast neutralisiert und auf 150 ccm aufgefüllt. In 25 ccm dieser Lösung wird sodann der Gesamtzuckergehalt nach E. Meißl bestimmt.

Die vor der Inversion gefundene Zuckermenge, auf 100 g Substanz berechnet, zieht man von der nach der Inversion gefundenen ebenso berechneten ab. Der Rest, mit 0.95 multipliziert, gibt die Menge des in 100 g Substanz enthaltenen Rohrzuckers. — Geringe Mengen mit dem Rohrzucker invertierten Dextrins bleiben hier unberücksichtigt.

c) Zur Bestimmung von Dextrin versetzt man weitere 75 ccm obiger Lösung mit 7.5 ccm HCl vom spez. Gew. 1.125[1] und erhitzt 3 Stunden am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Natronlauge (300 g in 1 Liter) fast neutralisiert, event. filtriert und mit Wasser auf 150 ccm verdünnt. In 25 ccm dieser Lösung wird nun der Zuckergehalt nach Allihn bestimmt. Tabelle III am Ende dieses Buches.

Von dem jetzt erhaltenen Gesamtzucker zieht man den nach b) gefundenen ab und multipliziert den Rest mit 0.9, um die vorhanden gewesene Menge Dextrin zu finden.

[1] Oder 6 ccm HCl vom spez. Gew. 1.19.

Vergl. noch: L. K. Boseley, Die Analyse von Marmeladen. Analyst 1898. **23**, 123; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 159.

7. **Säuregehalt.** 100 oder 200 ccm der Lösung 1 : 10 werden unter Zusatz von Phenolphtalein mit $^1/_{10}$ Normal-Alkali titriert und die Säure als Äpfelsäure berechnet. Bei Zitronensaft berechnet man auf Zitronensäure. 1 ccm $^1/_{10}$ N-Alkali = 0.0067 g Äpfelsäure oder 0.0070 g Zitronensäure.

8. **Stickstoffgehalt.** Der Stickstoff wird nach Kjeldahls Verfahren in 3—5 g, event. getrennt im löslichen und unlöslichen Anteile der Substanz bestimmt.

9. **Alkoholbestimmung.** Ist eine solche nötig, so geschieht sie nach der Destillationsmethode wie bei „Wein".

10. **Konservierungsmittel** (Salizylsäure, Benzoesäure, Borsäure, schweflige Säure etc.). Vergl. bei „Fleisch", „Milch", „Wein".

Ed. Späth (Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 717) bestimmt die Salizylsäure in Fruchtsäften quantitativ wie folgt: 50—100 ccm dreifach verdünnter Saft werden mit Schwefelsäure angesäuert und zweimal mit je 75 ccm Äther tüchtig ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden sodann durch Schütteln mit durch Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser von beigemengtem Farbstoff, Saft etc. befreit. Der abgetrennte Äther wird im Wasserbade bei 40—45° abdestilliert, der Rückstand mit wasserfreiem Äther aufgenommen und in ein gewogenes Kölbchen filtriert. Nach Verdunsten des Äthers (zuletzt Einblasen von Luft) hinterbleibt etwa vorhandene Salizylsäure in fast reinen Kristallen. Man läßt noch einige Stunden im Exsikkator über Schwefelsäure stehen und wiegt.

Siehe noch: O. Langkopf, A. Conradi, J. E. Gerock, A. Klett, Nachw. von Salizylsäure bei Gegenwart von Zitronensäure. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 468 u. f.

11. **Prüfung auf künstliche Süßstoffe.** Siehe Kap. 12.

12. **Nachweis künstlicher Farbstoffe.** Nach den bei „Wein" angegebenen Methoden.

Siehe auch: A. v. Asboth, Chem.-Ztg. 1894. **18**, 1276. — M. Riegel, Pharm.-Ztg. 1897. **42**, 247. — Ed. Späth, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 633. — W. Kaupitz, Pharm. Ctrlh. 1900. **41**, 665. — G. Halphen, Ann. chim. anal. 1900. **5**, 177; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 702. — A. L. Winton, Journ. Amer. Chim. Soc. 1900. **22**, 582; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 989. — K. Windisch, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 817. — O. Langkopf, Pharm. Ctrlh. 1900. **41**, 421.

13. **Nachweis und Bestimmung von Weinsäure.**

Siehe das Verfahren von Halenke und Möslinger (bei „Wein"). Ztschr. anal. Chem. 1895. **34**, 263.

14. **Nachweis von Zitronensäure.**

Siehe bei „Wein". Vergl. W. Möslinger, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **2**, 105.

15. **Nachweis von Saponin** (in Limonaden).

Siehe: Frehse, Journ. Pharm. Chim. 1899 [6]. **10**, 13; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 938; ferner Journ. Pharm. Chim. 1899 [6]. **10**, 347; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 365. —

16. **Nachweis von Gelatine und Agar-Agar** in Gelees und Marmeladen.

a) Die Gegenwart von Gelatine gibt sich durch einen höheren Gehalt der Gelees und Marmeladen an Stickstoff zu erkennen. Nach A. Bömer[1] fällt man die konzentrierte Lösung der Substanz mit der zehnfachen Menge absoluten Alkohols und bestimmt in dem getrockneten Niederschlage den Stickstoffgehalt. Bei Zusatz von Gelatine ist dieser Niederschlag erheblich reicher an N wie bei reinen Produkten.

Vergl. E. Beckmann, Forschungsber. 1896. **3**, 324. — O. Henzold, Ztschr. öffentl. Chem. 1900. **6**, 292.

b) Zum Nachweise von Agar-Agar[2] kocht man die Gelees mit 5 proz. Schwefelsäure, fügt einige Kristalle Kaliumpermanganat hinzu und läßt absitzen. War Agar-Agar vorhanden, so finden sich bei der mikroskopischen Betrachtung in dem Bodensatze zahlreiche Arten von Diatomeen (G. Marpmann[3]).

17. **Botanisch-mikroskopische Untersuchung.** Diese ist bei Marmeladen vorzunehmen. Sie dient dazu, um aus den vorhandenen Samen auf die Natur der verwendeten Beeren einen Schluß zu ziehen, event. auch eine Beimischung von gelben und weißen Rüben, Tomaten etc. nachzuweisen. Vergl. G. Marpmann, Ztschr. angew. Mikroskopie 1896. **2**, 97.

Beurteilung.[4]

1. Für die Beurteilung von Fruchtsäften, Marmeladen etc. ist vor allem das optische Verhalten wichtig, ferner der Gehalt an Invertzucker und an Rohrzucker.

Ein Zusatz von Rübenkraut zu Obstkraut vermindert die Linksdrehung (Gehalt an Invertzucker), vermehrt den Gehalt an Rohrzucker, Stickstoff, Phosphorsäure und Kali.

Ein Zusatz von Stärkesirup oder Maltose zu Obstkraut bewirkt Umkehrung der Links- in Rechtsdrehung, ebenso bei Zusatz zu Rübenkraut (hier noch gleichzeitige Erhöhung des direkt reduzierenden Zuckers).

Reines Obstkraut in 10 proz. Lösung dreht im Laurentschen Halbschattenapparat (200 mm-Rohr) mindestens -4^0, Rübenkraut mindestens $+5^0$. Vergl. A. Stutzer, Ztschr. angew. Chem. 1888, 700.

Über die Unterschiede zwischen Obstkraut und Rübenkraut im Gehalte an Invertzucker, Rohrzucker, Stickstoff etc. siehe die Tabelle S. 290.

2. Abnorme Beschaffenheit (Verdorbensein, Schimmelbildung, Angebranntsein, Übergang in Gärung etc.) lassen sich an dem Aussehen und dem Geschmacke erkennen.

3. Die Anwesenheit von gesundheitsschädlichen Metallen und künstlichen Süßstoffen, sowie von Konservierungsmitteln (schweflige Säure,

[1] Chem.-Ztg. 1895. **19**, 552. — [2] Agar-Agar wird aus Meeresalgen gewonnen. — [3] Ztschr. angew. Mikrosk. 1896. **2**, Heft 9. — [4] Vergl. Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 108.

Borsäure, Salizylsäure, Benzoesäure etc.) ist zu beanstanden. Zu beachten ist jedoch, daß viele Früchte einen geringen natürlichen Borsäuregehalt haben, daß Himbeeren und Erdbeeren Salizylsäure enthalten, Preißelbeeren einen natürlichen Benzoesäuregehalt aufweisen.

Siehe betr. d. Borsäuregehaltes: E. Hotter, Landw. Versuchsst. 1890. **38**, 437; Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1895. **9**, 1; H. Jay und Dupasquier, Compt. rend. 1895. **121**, 260. 896; K. Windisch, Arb. aus d. Kaiserl. Ges.-Amte 1898. **14**, 391. — Betr. des Salizylsäuregehaltes siehe: R. Hefelmann, Ztschr. öffentl. Chem. 1897. **3**, 171; L. Portes u. A. Desmoulières, Ann. chim. analyt. 1901. **6**, 401; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. **5**, 468; K. Windisch, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. **5**, 653. — Über Benzoesäure in Preißelbeeren siehe E. Mach u. K. Portele, Landw. Versuchsst. 1890. **38**, 68. —

4. Ein Zusatz von organischen Säuren (Weinsäure, Zitronensäure), von Stärkezucker, Stärkesirup, künstlichen Aromastoffen, sowie fremden Farbstoffen zu Fruchtsäften, Gelees, Marmeladen und Pasten, die als rein bezeichnet oder mit dem Namen einer bestimmten Fruchtart belegt sind, ist unstatthaft. Bei den als „Obstkraut" bezeichneten Erzeugnissen soll auch ein Zusatz von Rohrzucker deklariert werden.

5. Ein Zusatz von gelatinierenden Stoffen (Gelatine, Agar-Agar etc.) ist nur bei Gelees aus solchen Früchten statthaft, deren Saft bei geeignetem Einkochen mit Zucker nicht von selbst gallertartig erstarrt. Bei Himbeer-, Johannisbeer-, Apfelgelee etc., sowie bei Gelees mit der allgemeinen Bezeichnung „Fruchtgelee" oder dergl. ist ein Zusatz gelatinierender Mittel zu deklarieren.

6. Wenn Limonaden oder Brauselimonaden die Bezeichnung einer bestimmten Frucht führen, z. B. als Himbeerlimonade oder -Brauselimonade bezeichnet sind, so gelten dafür die unter 4 angegebenen Bestimmungen.

Siehe noch: E. v. Raumer, Welche Anforderungen sind an die in Verkehr kommenden Fruchtsäfte u. Limonaden zu stellen? Forschungsber. 1894. **1**, 462. — E. Utescher, Über Himbeersirup. Apoth.-Ztg. 1894. **9**, 957. — W. Raßmann, Zur Beurt. d. Fruchtsäfte etc. Ztschr. öffentl. Chem. 1897. **3**, 213. — W. Fresenius u. J. Mayrhofer, Der Stärkesirup bei Zubereitung von Nahr.- u. Genußmitteln. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 35. 279. — J. König, Zur Frage d. unbeschränkten Zulässigkeit des Stärkesirups f. d. Bereitung von Nahrungsmitteln. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 217. — Neumann Wender u. Gregor, Unters. u. Beurt. von Limonadeessenzen. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 449. — Ed. Späth, Über Fruchtsäfte. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 97. — R. Sendtner, Zitronensäfte des Handels. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 1133.

10. Zucker.

1. Rohrzucker (Rübenzucker).

Rohrzucker, Saccharose, im gewöhnlichen Leben kurzweg als „Zucker" bezeichnet, findet sich in größerer Menge im Safte des Zuckerrohres (Saccharum officinarum), der Zuckerrübe (Beta vulgaris), der

Zuckerhirse (Sorghum saccharatum), des Zuckerahorns, der Palmen etc. Für die technische Gewinnung desselben kommt hauptsächlich nur das Zuckerrohr (in den Tropen) und die Zuckerrübe (in Deutschland) in Betracht. Während früher nur der aus dem Zuckerrohr gewonnene Zucker Verwendung fand, hat seit dem Anfange des 19. Jahrhunderts der „Rübenzucker" dem indischen „Kolonialzucker" erfolgreich Konkurrenz gemacht.

Von 6 Mill. Tonnen Zucker, die jährlich im ganzen erzeugt werden, sind etwa 3.5 Mill. t aus Rüben, 2.5 Mill. t aus Rohr gewonnen worden. Aus Dattelpalmen werden in Ostindien etwa 14000 t, aus Zuckerahorn in Nordamerika etwa 20000 t Zucker gewonnen.

Fabrikation des Zuckers.

1. Rübenzucker.

Die Gewinnung des Zuckersaftes aus Rüben geschah früher allgemein durch Auspressen oder Ausschleudern der gewaschenen und zu einem Brei zerkleinerten, jetzt fast nur mehr durch systematisches Auslaugen (Diffusion) der mittels Schnitzel- oder Schneidemaschinen zu dünnen, 1—1.5 mm dicken Scheiben zerschnittenen Rüben mit Wasser von ca. 50° C. in zylindrischen, aus Eisenblech hergestellten Gefäßen von etwa 2.0—2.5 m Höhe und 1 m Durchmesser, den sog. Diffuseuren. Die in den Zellen eingeschlossene Zuckerlösung diffundiert durch die Zellwände in das umgebende Wasser, wogegen Wasser von außen in die Zellen wieder eintritt (Endosmose, Dialyse).

Die ausgelaugten Schnitzel mit ca. 5% Trockensubstanz und 0.2—0.4% Zucker werden ausgepreßt und als Futter verwendet.

Zur Reinigung des Saftes, der neben beträchtlichen Mengen von anorganischem und organischem Nichtzucker 8—10% Zucker enthält, wird derselbe in Kästen aus Eisenblech mittels geschlossener Dampfschlangen erhitzt (ein Teil der Eiweißstoffe gerinnt), dann mit Ätzkalk (2—3% vom Rübengewicht) versetzt (Scheidung) und nun mit Kohlensäure behandelt (Saturation). Der Kalk bindet die freien, den Zucker invertierenden Säuren, fällt Phosphorsäure, Oxalsäure und andere organische Säuren ganz oder teilweise, ferner Eisenoxydul und Magnesia (Alkalien bleiben in Lösung), einen Teil der Eiweißkörper, während ein anderer Teil unter Ammoniakentwicklung zersetzt wird, endlich auch die suspendierten Bestandteile und Farbstoffe. Der Zucker wird in lösliches Monocalciumsaccharat übergeführt. Die eingeleitete Kohlensäure bindet den überschüssigen Kalk und zersetzt wieder das Calciumsaccharat.

Den filtrierten bezw. abgepreßten Saft versetzt man nochmals mit $^1/_4$—$^1/_2$% Kalk, erhitzt, sättigt mit Kohlensäure bis auf 0.04% Alkalität und filtriert durch Filterpressen.

Diese sog. Schlammsaturation hat die früher übliche, auf die Saturation folgende kostspielige Filtration über Knochenkohle überflüssig gemacht; statt derselben wird noch eine Nachsaturation mit schwefliger Säure ausgeführt (Fällung des noch vorhandenen Kalkes als Sulfit, Entfärbung; zugleich wird aber ein Teil der schwefligen Säure zu Schwefelsäure oxydiert).

[Der abgepreßte Scheideschlamm wird als Dünger benutzt: 100 T. Trockensubstanz enthalten ca. 40% CaO, 1% P_2O_5, 0.5% N und etwas Kali.]

Der gereinigte Saft (Dünnsaft von ca. 9° Brix) wird in Verdampfapparaten auf ca. 50° Brix konzentriert; nach abermaliger Filtration durch Filterpressen und vorsichtiger Neutralisation der wieder vermehrten Alkalität folgt das Verkochen des „Klärsels" im Vakuum, wodurch ein teilweise kristallisierender Sirup mit 80—85% Zucker erhalten wird (Kochen auf Korn; die Abscheidung von

Kristallen erfolgt schon im Vakuum). Beim Abkühlen der Masse in Kästen wird die Kristallisation noch vervollständigt. Zerkleinern der Kristalle in Misch- oder sog. Maisch-Apparaten unter Zusatz von etwas Sirup; Ausschleudern des Rohzuckers (1. Produkt). Der ausgeschleuderte (Grün-)Sirup wird wieder soweit eingekocht, daß er eine heißgesättigte Zuckerlösung darstellt (Blank-Kochen); beim Stehenlassen (14 Tage) liefert er wieder Kristalle (2. Produkt); Ausschleudern derselben. Der nun gewonnene Sirup gibt bei nochmaligem Verkochen und Stehenlassen (mehrere Monate) noch ein 3. Produkt, der von diesem geschiedene Sirup ist die sog. Melasse, die zwar noch ca. 50% Saccharose enthält, aber wegen ihres großen Gehaltes an Salzen (Kalisalze, Salpeter) kein Auskristallisieren gestattet.

Die festen Rübenrohzucker teilt man ein in Ersterzeugnisse und Nacherzeugnisse. Erstes Erzeugnis hat 94—98 Polarisation (Saccharose), 0.7—2.5% Wasser, 0.5—1.6% Asche; Nacherzeugnisse zeigen 87—96 Polarisation, 1.3—4% Wasser, 1.2—3.5% Asche.

Der Rohzucker wird in den Raffinerien nochmals in Wasser gelöst und über Knochenkohle filtriert; die Zuckerlösung wird dann eingedampft und durch Schleudern, Decken (Verdrängen des Sirups aus den in Hutformen befindlichen Broten durch Übergießen mit reiner Zuckerlösung, der „Deckkläre") und Absaugen (Abnutschen) vom anhängenden Sirup (Melasse) befreit.

Je nach dem Grade der Reinheit unterscheidet man verschiedene Zuckersorten; am reinsten sind: Raffinade, Kristallfarina, Kandis und Saftmelis, welche 99.9% Zucker enthalten; weniger rein sind Lumps, Farinamehl, Würfelzucker und gemahlener Zucker, welche bis zu 1% Nichtzucker einschließen.

Das Entzuckern der Melasse, welche noch ca. 50% Zucker enthält, und früher zur Herstellung von Spiritus diente, kann durch Dialyse derselben gegen Wasser durch Pergamentpapier geschehen (Osmose-Verfahren von Dubrunfaut).

Die neueren jetzt meist angewendeten Verfahren gehen darauf hinaus, den Zucker an Kalk oder Strontium zu binden und den gebildeten Saccharaten mit Wasser oder Alkohol die leichter löslichen Beimengungen der Melasse zu entziehen.

Bei dem in eigenen Anstalten ausgeführten, verbreitetsten Strontianverfahren wird die Masse mit 3 Mol. Strontiumhydrat gekocht; es fällt Strontiumbisaccharat, das in Nutschen abgesaugt und mit heißer Strontianlösung gewaschen wird. Durch Behandeln mit kaltem Wasser von 15° C. wird Monostrontiumsaccharat gelöst und Strontiumhydrat abgeschieden; letzteres wird abgeschleudert, die Lösung mit Kohlensäure vom Strontium befreit und eingedampft.

Scheibler und Seyfferth mischen Melasse mit feingemahlenem, ungelöschtem Kalk und waschen die beim Löschen des Kalkes fest gewordene, poröse Masse mit 35 proz. Alkohol aus. Das ungelöste Tricalciumsaccharat wird durch Kohlensäure zersetzt etc. (Elutionsverfahren).

Steffen fällt mit einem großen Überschuß von Kalk und wäscht mit Wasser aus (Ausscheidungs- oder Substitutionsverfahren).

Die Melassezucker enthalten neben Saccharose häufig Raffinose. Die Raffinose (Melitriose) ist stärker rechtsdrehend als Rohrzucker, reduziert Fehlingsche Lösung nicht, gärt aber leicht mit Hefe.

Die bei der Zuckerfabrikation ursprünglich gewonnenen oder weiter bearbeiteten Abläufe (flüssige Zucker; Sirup, Melasse) teilt das deutsche Zuckersteuergesetz in solche, deren Quotient, d. h. prozentualer Zuckergehalt in der Trockensubstanz unter oder über 70 liegt; erstere unterliegen nicht der Zuckersteuer (14 Mark für 100 kg Nettogewicht). Als Quotient gilt derjenige Prozentsatz des Zuckergehaltes, welcher sich auf Grund der Polarisation oder des chemisch ermittelten Zuckergehaltes und des spezifischen Gewichtes nach Brix berechnet.

$$\text{Quotient} = \frac{100 \times \text{Polarisationsgrade (oder \% Zucker)}}{\text{Brix-Grade}}.$$

Die Sirupe des Handels sind entweder sorgfältig durch Filtration gereinigte Abläufe von Kandisfabriken, Melasseentzuckerungen, Raffinerien, selten von Rohzuckerfabriken, oder Gemische dieser Sirupe mit Stärkezuckersirup.

Invertierte reine Raffinade kommt als flüssiger Invertzucker oder flüssige Raffinade in den Handel (Zuckerfabrik Maingau in Hattersheim bei Frankfurt). Solche invertzuckerhaltige[1] Lösungen finden in der Likörfabrikation, sowie zur Herstellung von Kunsthonig und zum Verschnitt von Naturhonig Verwendung, werden außerdem auch zur Weinverbesserung empfohlen.

2. Zucker aus Zuckerrohr. Kolonialzucker.

Der Saft des Zuckerrohres enthält 12—22, im Mittel 18 % Zucker, die Ausbeute beträgt aber nur gegen 7 %, da etwa $^1/_3$ des Saftes in dem ausgepreßten Rohr zurückbleibt, weitere 5—6 % bei der Läuterung und in der Melasse verloren gehen.

Der aus dem in Rohrmühlen zerkleinerten frisch geschnittenen Rohr[2] durch Auspressen gewonnene Saft wird zur Abscheidung von Sand etc. eine Stunde lang stehen gelassen, dann mit Kalkmilch (0.2—0.3 kg Kalk auf 100 Liter Saft) aufgekocht. Pflanzenfasern, Eiweißstoffe etc. treten hierbei als Schaum an die Oberfläche und werden abgeschöpft. Die von dem Ausgeschiedenen getrennte Zuckerlösung wird eingekocht, wobei stets noch Ausscheidungen stattfinden, die beseitigt werden. Die geklärte Lösung kocht man dann bis zum Auskristallisieren ein, läßt erkalten und die ausgeschiedenen Kristalle in mit Siebböden versehenen Gefäßen abtropfen. Der so gewonnene Zucker enthält viel Invertzucker, Karamel und durch Gärung gebildete Ätherarten, besitzt daher einen aromatischen Geschmack. — Das ausgepreßte Rohr (Bagasse) dient als Heizmaterial, dessen Asche als Düngemittel.

In neuerer Zeit gewinnt man den Zucker auch nach der Rübenzuckerfabrikation angepaßten Methoden (Diffusion, Scheidung und Saturation, Verdampfen im Vakuum, Ausschleudern etc.), allein auch diesem Verfahren stehen gewichtige Hindernisse im Wege (rasches Stumpfwerden der Messer, verminderter Brennwert der stärker entzuckerten Bagasse, dünnere Säfte).

Siehe auch: J. Walter Leather, Die Zusammensetzung des indischen Zuckerrohres und Rohrzuckers. Journ. Soc. Chem. Ind. 1898. **17**, 202; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 512.

Kandiszucker wurde ursprünglich nur aus Kolonialzucker gewonnen, jetzt wird derselbe auch aus Rübenzucker bereitet, die braune Sorte dabei mit Kolonialsirup oder Couleur gefärbt. Die eingedampfte Zuckerlösung wird in kupferne Näpfe (Potten) gebracht, deren Wände zum Durchziehen von Fäden mit Löchern versehen sind. Die Potten bleiben drei Tage bei 60° stehen, dann läßt man abkühlen und, nachdem die Kristalldecke durchstoßen ist, den Sirup abfließen. Die Kristalle werden mit Wasser abgespült.

Die Melasse, der Kolonialsirup mit ca. 50 % Saccharose schmeckt angenehm (siehe oben) und wird direkt als Genußmittel, in Konditoreien etc., verwendet, auch auf Spiritus und Rum verarbeitet.

Siehe noch: Edm. O. von Lippmann, Die Entwicklung der deutschen Zuckerindustrie von 1850—1900. Festschr. z. 50jähr. Bestande des Vereins der deutschen Zuckerindustrie. Leipzig 1900. —

Über Ransons Verfahren zur Reinigung der Zuckersäfte siehe Ztschr. Ver. deutsch. Zuckerind. 1898, 211; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 855. —

---

[1] Ein vom Verf. analysiertes Produkt enthielt 39.7 % Invertzucker und 33.5 % Rohrzucker. — [2] Wird das geschnittene Rohr nicht sofort verarbeitet, so tritt Verlust (Inversion und Gärung) ein.

Untersuchung des Rohrzuckers.

1. **Bestimmung des spezifischen Gewichtes** (in Sirupen und Melassen). Diese erfolgt nach der Vorschrift der Anlage A der Ausführungsbestimmungen zum deutschen Zuckersteuergesetz oder durch Ermittelung desselben im Pyknometer und Umrechnung in Brixgrade.

Zur Bestimmung des spez. Gewichtes des unverdünnten Sirups bedient man sich des nebenstehenden Pyknometers (Fig. 12), dessen eingeschliffener Glasstopfen eine etwa 2 cm lange Kapillaröffnung besitzt, und dessen Rauminhalt etwa 100 ccm beträgt.[1]

Fig. 12.

Beispiel.

Pykn. + H_2O bei 17.5°	= 150.768
Pyknometer	= 42.955
Wasser	= 107.813
Pykn. fast mit Sirup gefüllt	= 177.9826
Pyknometer	= 42.9550
Sirup	= 135.0276
Pykn. + Sirup mit Wasser aufgefüllt	= 192.0634
Pykn. + Sirup	= 177.9826
Nachgefülltes H_2O	= 14.0808

$$\text{Spez. Gewicht} = \frac{135.0276}{107.813 - 14.0808} = 1.4405,$$ entsprechend 83.6° Brix nach Tab. VIII am Schlusse dieses Buches.

Wurden die Wägungen nicht bei der Normaltemperatur 17.5 vorgenommen, so ist nach Tab. IX eine Korrektur anzubringen.

2. **Bestimmung des Wassergehaltes.**

Von Raffinade und Rohzucker werden 8—10 g fein gepulvert, von Sirupen und Melassen 2—3 g mit ausgeglühtem Sand oder mit Bimsstein gemischt und bei 105—110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Von den in Betracht kommenden Zuckerarten besitzen nur die Saccharose, sowie Milchzucker, Maltose und Raffinose beim Trocknen in höherer Temperatur genügende Beständigkeit, um eine genaue Wasserbestimmung ausführen zu können. Invertzucker und Glukose sind bei höherer Temperatur leicht zersetzlich, indem sie selbst Wasser aus dem Molekül abspalten. Bei Invertzucker enthaltenden Produkten — Rübenrohrzucker und Sirupe sind in der Regel frei von Invertzucker, Kolonialerzeugnisse aus Zuckerrohr enthalten denselben oft in großer Menge — ist daher die Wasserbestimmung ungenau; man stellt sich deshalb besser eine Lösung des Zuckers her, bestimmt dessen spezifisches Gewicht und entnimmt der Tabelle von K. Windisch (Tab. VII) den Zuckergehalt.

Oder man bestimmt die scheinbare Trockensubstanz und den scheinbaren Wassergehalt unter Benutzung der Brixspindeln (Anlage A, 2a der Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz vom 27. Mai 1896; siehe K. v. Buchka, Die Nahrungsmittelgesetzgebung im Deutschen Reiche, S. 96). — In einem tarierten Becherglase werden 200—300 g des zu untersuchenden Zuckerablaufes abgewogen; man löst den Ablauf durch Zusatz von heißem, destilliertem Wasser,

[1] Das Einfüllen des Sirups in das Pyknometer geschieht mittels eines Trichters, der mit einem Glasstab verschließbar ist. Um fremde Bestandteile (Holz etc.) zurückzuhalten, seiht man den Sirup durch ein Drahtnetz.

läßt erkalten und gibt (auf der Wage) noch so viel destilliertes Wasser hinzu, bis das Gewicht des im ganzen zugesetzten Wassers gleich dem Gewichte der verwendeten Menge des Zuckerablaufes ist. Man mischt gehörig, füllt mit der Flüssigkeit den zur Vornahme der Spindelung bestimmten Glaszylinder, senkt die Brixspindel vorsichtig ein und liest den Saccharometergrad ab.

Die an der Spindel abgelesenen Grade gelten nur für die Normaltemperatur von 17.5° C. Besitzt die Flüssigkeit nicht diese Temperatur, so müssen die abgelesenen Grade, nachdem die wirkliche Temperatur an dem in dem Bauche der Spindel angebrachten Thermometer ermittelt ist, nach Maßgabe der Tab. IX am Schlusse dieses Buches berichtigt werden.

3. Bestimmung des Aschengehaltes.

Von Raffinade werden 10 g, von Rohzucker, Sirupen und Melassen ca. 3 g in einer Platinschale getrocknet, dann mit reiner konz. Schwefelsäure durchfeuchtet, nach einigen Minuten über möglichst großer Flamme erhitzt und schließlich im Muffelofen weiß gebrannt. (Vorsicht, Blähen des Zuckers!) Von dem Resultat ist $^1/_{10}$ in Abzug zu bringen (Scheibler).

Vergl. Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 93. Die Asche des Rübenzuckers enthält neben wenig Natronsalzen hauptsächlich Kalisalze, vorzugsweise Karbonate der Alkalien; die Asche des Rohrzuckers ist reicher an Silikaten, als die des Rübenzuckers.

4. Nachweis mineralischer Beimengungen.

Gips, Kreide, Schwerspat werden beim Lösen des Zuckers in Wasser entdeckt und mikroskopisch und durch nähere Untersuchung der Asche nachgewiesen. Oft lassen sich Spuren von Schwefelsäure, Chlor und Kalk nachweisen; diese sind nicht zu beanstanden.

5. Nachweis von Stärkemehl.

Mikroskopisch und mit Jodlösung in bekannter Weise.

6. Zuckerbestimmung.

a) Polarimetrisch. In Raffinade und Rohrzucker bestimmt man den Zuckergehalt durch Ermittelung der Polarisation nach der in Anlage C der Ausführungsbestimmungen zum deutschen Zuckersteuergesetze vom 27. Mai 1896 gegebenen Vorschrift. (Siehe K. v. Buchka, Die Nahrungmittelgesetzgebung im Deutschen Reiche, S. 110.)

Zur Ausführung der Polarisation für die Zwecke der Steuerverwaltung darf nur der Ventzke-Soleilsche Farbenapparat oder ein Halbschattensaccharimeter (von Schmidt und Hänsch) benutzt werden. Für beide Instrumente entspricht bei Beobachtung im 200 mm-Rohr ein Grad Drehung einem Gehalt von 0.26048 g Zucker in 100 ccm Flüssigkeit bei 17.5° C. Eine Zuckerlösung, die in 100 ccm 26.048 g — das sog. Normalgewicht — Zucker enthält, bedingt somit eine Drehung von 100° (Prüfung der Richtigkeit des Apparates!). Untersucht man daher im 200 mm-Rohre die Lösung eines Zuckers, von dem man 26.048 g in 100 ccm Wasser gelöst hat, so geben die beobachteten Grade die Prozente Zucker an, welche die Substanz enthält. Wendet man nur das halbe Normalgewicht an oder beobachtet man im 100 mm-Rohre, so müssen die abgelesenen Grade verdoppelt werden, um Prozente Zucker zu erhalten. Untersuchungen des doppelten Normalgewichtes im 200 mm-Rohre oder des einfachen Normalgewichtes im 400 mm-Rohre erfordern die Halbierung der abgelesenen Grade. — Die Untersuchungen sind möglichst bei der Normaltemperatur (17.5°) vorzunehmen.

Man löst also das Normalgewicht in Wasser, klärt, wenn nötig, durch vorsichtigen Zusatz von Bleiessig[1], füllt auf 100 ccm auf, filtriert unter möglichster Verhütung von Verdunstung durch ein trocknes Filter und polarisiert.

Das Normalgewicht für den Soleil-Dubosq-Apparat ist 16.35 g.

Die Apparate von Mitscherlich, Laurent (Landolt) und Wild sind mit Kreisteilung versehen, letzterer besitzt auch eine Zuckerskala. Bei Benutzung dieser Apparate sind 15.0 g Zucker zu 100 ccm zu lösen; die im 200 mm-Rohr gefundenen Resultate sind mit fünf zu multiplizieren, um Gewichtsprozente Zucker zu erhalten.

Beim Wildschen Saccharimeter bedeutet jeder Teilstrich 1 g Zucker im Liter oder für eine Lösung von 10 g Zucker in 100 ccm Wasser bedeutet jeder Teilstrich 1 % des untersuchten Zuckers. Um größere Genauigkeit zu erzielen, löst man 20 g in 100 ccm Wasser, dann entspricht jeder Teilstrich einem $^1/_2$ % Zucker. Bei gefärbten Zuckern löst man in 100 ccm Wasser, gibt 10 ccm Bleiessig zu, filtriert und beobachtet dann im 200 mm-Rohr.

Polarisiert man eine Rohrzuckerlösung unbekannter Stärke im 200 mm-Rohre bei 17.5° C., so entspricht 1° Drehung im Polarisationsapparate von

Mitscherlich, Laurent, Wild mit Kreisgradteilung		0.75 g Zucker in 100 ccm Lösung,
Soleil-Ventzke-Scheibler, Schmidt und Hänsch	mit Zucker-skala	0.26048 g „ „ „
Soleil-Dubosq		0.1635 g „ „ „

Die spez. Drehung des Rohrzuckers beträgt bei 17.5° C. = +66.5°.

In Sirupen und Melassen wird die Polarisation nach Anlage A der Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze unter Anwendung des halben Normalgewichtes der Substanz (13.024 g) ausgeführt. Verdoppelung der Polarisationsgrade! (v. Buchka l. c. 98.)

Siehe noch: Prinsen-Geerligs, Einfluß d. Bleiessigs auf die Polarisation d. Kolonialsirupe. D. Zuckerind. 1898. **23**, 1753; Chem.-Ztg. 1898. **22**, Rep. 320.

b) Gewichtsanalytisch. Bei der zollamtlichen Untersuchung der 2 % oder mehr Invertzucker enthaltenden stärkezuckerfreien Abläufe löst man das halbe Normalgewicht (13.024 g) in einem 100 ccm-Kölbchen in 75 ccm Wasser, setzt 5 ccm HCl vom spez. Gewicht 1.19 hinzu und erwärmt auf 67—70° im Wasserbade. Auf dieser Temperatur (67—70°) wird der Kolbeninhalt noch 5 Minuten unter häufigem Um-

[1] Bereitung von Bleiessig: 3 T. rohes Bleiacetat (300 g) werden mit 1 T. Bleiglätte (100 g) und unter Zusatz von 0.5 T. Wasser (50 ccm) im bedeckten Gefäße im Wasserbade erhitzt, bis die anfangs gelbliche Mischung weiß oder rötlichweiß geworden ist; dann setzt man noch 9.5 T. Wasser (950 ccm) allmählich hinzu und erwärmt noch einige Stunden. Wenn die Masse ganz oder bis auf einen geringen Rückstand zu einer trüben Flüssigkeit gelöst ist, läßt man im wohlverschlossenen Gefäße absitzen und filtriert sodann.

schütteln gehalten. Man füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf, verdünnt sodann 50 ccm zum Liter, gibt hiervon 25 ccm (entsprechend 0.1628 g ursprüngl. Substanz) in eine Erlenmeyersche Kochflasche oder eine Porzellanschale und setzt, um die vorhandene freie Säure zu neutralisieren, 25 ccm einer Lösung von kohlensaurem Natron (1.7 g wasserfreies Salz im Liter) hinzu. Darauf versetzt man mit 50 ccm Fehlingscher Lösung, erhitzt zum Sieden und hält die Flüssigkeit genau 3 Min. im Kochen. Das Anwärmen soll möglichst rasch (in 3—4 Min.) geschehen; sobald die Flüssigkeit siedet, verkleinert man die Heizflamme. Nach beendetem Erhitzen verdünnt man die Flüssigkeit in der Kochflasche mit dem gleichen Volumen Wasser, filtriert etc. wie bei der Invertzuckerbestimmung. Zur Berechnung des Resultates dient die Tabelle X, welche unmittelbar den prozentualen Rohrzuckergehalt angibt.

7. **Bestimmung von Rohrzucker neben Raffinose.** Diese geschieht, wenn weniger als 2 % Invertzucker vorhanden ist, nach Anlage B der Ausführungsbestimmungen zum Zuckergesetze.

Sind mehr als 2 % Invertzucker anwesend und kein Stärkezucker vorhanden, so kann die Bestimmung nach dem Verfahren von Baumann (Ztschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerindustrie 1898, 779) ausgeführt werden.

Ein einfaches analytisches Unterscheidungsmerkmal für Stärkezucker und Raffinose ist z. Zt. noch nicht bekannt.

8. **Nachweis und Bestimmung von Rohrzucker neben Stärkezucker.** Man läßt 100 ccm der Zuckerlösung, 5 g in 100 ccm Wasser, mit Hefe vergären und polarisiert wieder. Stärkezuckerfreier Rohrzucker zeigt jetzt ± 0 Drehung. Eine eventuelle Bestimmung unvergärbarer Substanzen erfolgt wie unter Stärkezucker angegeben.

Vergl. Kap. 9, 5 und siehe auch d. Vereinb. für das Deutsche Reich II, 92.

9. **Unterscheidung von Rübenzucker und Zuckerrohrzucker.** Dieselbe ist bei reinen Produkten wohl nie mit Sicherheit zu treffen. Rübenzucker soll sich von dem Zuckerrohrzucker durch seinen Gehalt an Nitraten unterscheiden.

Beurteilung.

Reinste Raffinade enthält bis 99.9 % Rohrzucker, gewöhnlichere Produkte nicht unter 98 %. Die den Raffinaden (zum Verdecken des gelblichen Tones) zugesetzten geringen Mengen Ultramarin sind nicht zu beanstanden.

Zusätze von Kreide, Schwerspat, Mehl etc. zu Koch-, Farin- oder Puderzucker, von Stärkesirup zu Rohrzuckersirup sind als Fälschung zu beanstanden.

2. Stärke- und Kartoffelzucker.

(Traubenzucker, Dextrose; Stärkesirup, Zuckercouleur.)

Stärkezucker und Stärkesirup werden in Deutschland fast ausschließlich aus Kartoffelstärke hergestellt und führen daher im Handel meist

die Bezeichnung „Kartoffelzucker, Kartoffelsirup", seltener „Traubenzucker" (Dextrose[1]). In Amerika und England ist die Maisstärke das Rohmaterial für die Stärkezuckerfabrikation.

Die Umwandlung von Stärke in Traubenzucker (durch Erhitzen mit Schwefelsäure) wurde zuerst 1811 von Kirchhoff in Petersburg beobachtet.[2]

Darstellung des festen Stärkezuckers.

Mit Wasser angerührte Kartoffelstärke (2 T. lufttrockne, grüne Stärke und 1.4 T. Wasser) wird in kochende, verdünnte (1—3 proz.) Schwefelsäure (auch Salzsäure) langsam eingetragen; die Mischung darf nicht aus dem Sieden kommen. Gekocht wird so lange, bis zunächst Jodlösung keine Färbung, dann Alkoholzusatz (2 Vol. absol. Alk.) keine Dextrinfällung mehr gibt.

Hierauf wird die Schwefelsäure mit geschlemmter Kreide unter Erwärmen neutralisiert (Prüfung mit Lackmus); nach 24 Stdn. wird von dem gebildeten, nun abgesetzten Gips mittels Heber etc. abgezogen, der Schlamm auf Siebböden mit Wasser ausgewaschen oder mit Filterpressen ausgepreßt und ausgelaugt.

Die so gewonnene, gelb bis braun gefärbte und unangenehm riechende und schmeckende Zuckerlösung wird durch Eindampfen konzentriert und dann über Knochenkohle filtriert.

Der filtrierte Dünnsaft mit 12—15° Bé (21—27% Trockensubstanz) wird in offenen Pfannen weiter auf etwa 32° Bé (58° Brix) eingeengt, von dem hierbei ausgeschiedenen Gips getrennt und nochmals über Kohle filtriert. Das Filtrat wird in Vakuumapparaten auf 40—45° Bé, bei 60—70° C. gewogen (75—86° Brix), konzentriert und dann in eiserne Kühlpfannen abgelassen, in denen die Masse unter Durchrühren erkaltet. Die abgekühlte Masse wird endlich in Kisten von 25—50 kg Inhalt gefüllt, in welchen sie erstarrt und als „Kistenzucker" versandt wird. „Raspelzucker" entsteht, wenn man die abgekühlte Masse in hölzerne oder metallene konische Formen gibt, die erkalteten Blöcke von 10—25 kg durch eine Raspelmaschine zerkleinert und die Stücke in Säcke verpackt.

Dieser Zucker enthält etwa 20% Wasser, 68% Dextrose und 12% Dextrin.

Bei obigem Verfahren werden durch zu hohe Konzentration der Säure und zu langes Erhitzen aus der Dextrose durch „Reversion" dextrinartige Körper zurückgebildet.[3] Zur Gewinnung von reinem Zucker ist nach F. Soxhlet[4] die Anwendung geschlossener Apparate erforderlich, in denen bei einem Überdruck von wenigstens 1 Atmosphäre gekocht werden kann, ferner die Verdampfung von 20 proz. Zuckerlösung. Aus einer so hergestellten, konzentrierten — spez. Gew. = 1.38 — 1,42 bei 90° C. — Lösung kann bei ruhigem Stehen bei 30° C. fester, durchscheinender, kristallinischer Stärkezucker (Dextrosehydrat $C_6H_{12}O_6.H_2O$) gewonnen werden, der nach den bei der Rübenzuckerfabrikation üblichen Methoden von anhängendem Sirup gereinigt werden kann.

Nach den neueren Verfahren von Walker, Bergé, Tedesco u. a. wird der Kochprozeß in geschlossenen Gefäßen unter einem Drucke von mehreren Atmosphären, bei nicht über 130° C. vorgenommen; der Druck und die nötige Bewegung wird durch komprimierte Luft oder Gase (Kohlensäure, schweflige Säure) erzeugt. Bei sachgemäßer Leitung des Verzuckerungsprozesses wird ein Dünnsaft gewonnen, der 92—97% der Trockensubstanz an Traubenzucker enthält, ein Reinheitsquotient, der zur Gewinnung kristallisierten Traubenzuckers völlig genügt. Die neutralisierte und entfärbte Flüssigkeit wird auf 38—42° Bé eingeengt und bei 30—40° C. der Kristallisation überlassen (3—10 Tage). nach-

[1] Dextrose findet sich neben Lävulose im Saft der meisten süßen Früchte, besonders reichlich im Traubensaft (10—30%) und im Honig, aus dem er sich zuweilen körnig ausscheidet. — [2] Vergl. Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1895. **18**, 281. — [3] A. Wohl, Berl. Ber. 1890. **23**, 2084. — [4] Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1884. **7**, 195.

dem wenig reine Kristalle, je nach dem zu erzielenden Produkte, Anhydrid- oder Hydratkristalle eingerührt sind.[1] — Das Anhydrid kristallisiert schneller aus.

Arno Behr[2] in Chicago stellte 1882 den ersten technisch reinen, d. h. kristallisierten und von unvergärbaren Substanzen freien Traubenzucker in größerem Maße her.

Wenn heute im allgemeinen kein reiner Stärkezucker hergestellt wird, so ist nicht mangelnde Technik die Ursache dieses Umstandes, sondern die zu hohen Produktionskosten.

Versuche, ohne vorherige Abscheidung der Stärke aus dem Rohmaterial direkt Traubenzucker darzustellen, haben kein befriedigendes Resultat ergeben.

Zur Gewinnung von **Stärkesirup** wird bei Anwendung von weniger Säure nur so lange gekocht, bis mit Jod keine Bläuung mehr eintritt; es sind dann neben Dextrose noch größere Mengen Dextrin vorhanden, welche die erstere am Kristallisieren hindern. Auf 100 kg Stärke verwendet man 300 Liter Wasser mit 2—3 kg Schwefelsäure. Die neutralisierte, event. über Kohle filtrierte Flüssigkeit wird auf 40—44° Bé konzentriert, in Fässer gefüllt und kommt dann als Kapillairsirup, sirop capillaire (weil er sich zu Fäden ziehen läßt), sirop impondérable (weil mit Aräometer nicht mehr wägbar), in den Handel.

Stärkezucker wird in Haushaltungen als Kochzucker, in Konditoreien und als Surrogat in der Bierbrauerei verwendet. Bei der Weinbereitung darf nur technisch reiner Stärkezucker Verwendung finden.

Stärkesirup dient als Beimischung zu Fruchtsirupen, Marmeladen und Gelees, als Ersatz für Honig und Kolonialsirup in der Konditorei. Auch in der Likörfabrikation wird Stärkezucker und Stärkesirup vielfach verwendet.

Zuckercouleur ist karamelisierter Stärkezucker, der teils in konzentrierter Lösung als Färbemittel für Spirituosen, Bier, Wein, Essig oder in Pulverform als Kaffeesurrogat in den Handel gelangt.

Dieselbe wird hergestellt durch Erhitzen von Zucker oder Sirup — zuweilen unter Zusatz von Soda oder Ätznatron (3 kg auf 100 kg Zucker) zur Unterstützung der Karamelisierung — in eisernen Kesseln auf 200° über freiem Feuer unter Umrühren.

Couleur für Spirituosen muß von Dextrinen möglichst frei sein (sonst Dextrinausscheidung durch Alkohol); Essigcouleur darf nicht unter Zusatz von Alkali hergestellt sein (sonst Neutralisation der Essigsäure, Ausscheidung humussaurer Natriumverbindungen aus der Couleur durch die Essigsäure.

Über die Fabrikation von Stärkesirup etc. siehe noch: J. Krieger, D. Fabrikation von Stärke, Dextrin, Glykose und Traubenzucker aus Mais in d. Ver. Staaten. Berlin bei Springer, 1896. — O. Saare, D. Industrie der Stärke u. der Stärkefabrikate. Berlin bei Springer, 1896. — Franz Malinsky, Darstellung von Stärkezucker aus Stärke mit Flußsäure. Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1899. **22**, 240. —

Eigenschaften und Zusammensetzung.[3]

Prima Stärkezucker bildet eine reine, weiße, feste, harte, nicht kristallinische Masse, die in Broten (Kistenzucker) oder in Stücken (geraspelt) in den Handel kommt; die Sekundaware ist mehr oder weniger gelb gefärbt und weicher.

Prima Stärkesirupe sind farblos, wasserhell und blank, Sekundaware ist mehr oder weniger gelb gefärbt, aber klar und nach dem Grade der Eindickung mehr oder weniger zähflüssig.

---

[1] Sehr reine Säfte lassen sich auf „Korn" kochen (Cords-Virneisel). — [2] Berl. Ber. 1882. **15**, 1104; vergl. O. Hesse, das. 2349. — [3] Vergl. Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 96.

Trübungen im Sirup können herrühren von ungenügender Kochung (violette Jodreaktion), zu starker Verzuckerung (Ausscheidung von Kristallen wegen Mangel an Dextrin), Gipsausscheidungen (ungenügende Konzentration beim ersten Eindicken), Eisenphosphatausscheidungen (Verwendung von Wasser, das reich an organischen Verbindungen und Eisen ist), Hefen- und Bakterientrübungen, Trübungen durch Kochen des Sirups mit fett- oder ölhaltigem Kondenswasser, Trübung durch Bleisulfat etc.

Vergl. O. Saare, Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1898. **21,** 79. — P. Altmann, Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1884. **7,** 711; 1898. **21,** 160. —

Beim Auflösen von Stärkesirup in Brunnenwasser können ebenfalls Trübungen entstehen (Eisenphosphat, Schwefeleisen; Eisenoxydulsalze, Schwefelwasserstoff enthaltendes Wasser).

Vergl. O. Saare, Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1901. **24,** 492.

Stärkezucker und Stärksirup besitzen höchstens $^1/_3$ bezw. $^1/_4$ der Süßkraft des Rohr- oder Rübenzuckers; sie finden neben diesen Verwendung einesteils wegen ihres billigeren Preises, anderenteils wegen bestimmter Eigenschaften, z. B. der sähmigen, milden Beschaffenheit, welche damit versüßte Nahrungs- und Genußmittel besitzen, und wegen gewisser haltbar machender Eigenschaften, welche besonders z. B. bei der Obst- und Dauerwarenbereitung hervortreten.

Vergl. W. Fresenius u. J. Mayrhofer, Der Stärkesirup bei Zubereitung von Nahrungs- u. Genußmitteln. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2,** 35. 279; ferner O. Saare, Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1898. **21,** 221.

Die Hauptbestandteile des Stärkezuckers bezw. -Sirups sind Dextrose, Dextrine, Wasser und Mineralbestandteile; stickstoffhaltige Bestandteile finden sich in geringer Menge nur im Maisstärkezucker.

Die Dextrine sind keine Verunreinigungen des Stärkezuckers, sondern nicht völlig abgebaute Stärkeerzeugnisse und verdauliche Kohlehydrate gleichwertig der Stärke und anderen z. B. im Bier erhaltenen Dextrinen.

Man glaubte früher, der Stärkezucker bestünde aus einer vergärbaren Zuckerart (Dextrose) und einer unvergärbaren Substanz (Dextrin). Diese auf das Verhalten des Stärkezuckers gegen Fehlingsche Lösung basirte Annahme war eine irrige. C. Schmitt und Cobenzl (Berl. Ber. 1884. **16,** 1000) haben aus der unvergärbaren Substanz ein weißes, amorphes, hygroskopisches Pulver isoliert, das saure Reaktion besitzt, Fehlingsche Lösung leicht reduziert und durch Hydrolyse Glykose bildet, das Gallisin, dem sie die Formel $C_{12}H_{24}O_{10}$ gaben. Scheibler und Mittelmeier (Berl. Ber. 1891. **24,** 301) indes erhielten bei der gleichen Arbeitsweise eine Substanz, die Fehlingsche Lösung sehr leicht reduziert, aber nicht sauer reagiert. Nach ihnen ist das Gallisin kein einheitlicher Körper, sondern enthält einen Zucker von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$, der sich aus zwei Glykoseresten zusammensetzt, von denen der eine (weil er Osazon bildet) noch eine unveränderte Aldehydgruppe enthalten muß. Dieser Zucker ist kein Zwischenprodukt zwischen den Bestandteilen der Stärke und der Glykose, sondern ent-

steht durch weitere Einwirkung von Säuren auf den durch Hydrolyse bereits gebildeten Traubenzucker. Das Gallisin ist wahrscheinlich identisch mit der Isomaltose von E. Fischer, wenigstens sind die Eigenschaften des aus Gallisin und aus Isomaltose erhaltenen Osazons die gleichen. Man nahm daher bislang an, daß der Stärkezucker bestehe aus Dextrose, vielleicht Maltose, Isomaltose und Dextrin.

Neuere Untersuchungen von M. Hönig (Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. **5**, 641) haben dargetan, daß das Gallisin nicht mit Isomaltose identisch ist, sondern ein Gemenge verschiedener Kohlehydrate darstellt. Nach Hönig sind in dem käuflichen Stärkesirup neben Glykose noch zwei Gruppen von Dextrinen enthalten, von denen die eine durch Alkohol von 87 Vol.-Proz. fällbar ist, ferner Baryumverbindungen liefert, die in verdünntem Alkohol (1 T. Alkohol + 3 T. H_2O) unlöslich sind und ein Gemisch von Erythro- und Achroodextrin der Stärke darstellt, während die andere Gruppe sich aus in Alkohol löslichen Dextrinen zusammensetzt, deren Baryumsalze in verdünntem Alkohol gleichfalls löslich sind, deren Reduktionsvermögen kleiner ist als das der Achroodextrine und die wahrscheinlich aus der Glykose durch Reversion entstanden sind. Beide Arten von Dextrinen sind schwer vergärbar, besonders das alkohollösliche; der Gärrückstand des Stärkesirups stellt daher ein Gemisch dieser Dextrine dar.

Der feste Stärkezucker des Handels enthält wesentlich geringere Mengen von Dextrinen, die durch Alkohol fällbar sind, und diese bestehen hauptsächlich nur aus Achroodextrin; die Hauptmenge seiner Dextrine ist in Alkohol löslich. Der Gärrückstand des Stärkezuckers — das Gallisin von Schmitt und Cobenzl — besteht daher hauptsächlich aus den letzterwähnten Dextrinen und die von Schmitt und Cobenzl für das Gallisin angegebenen Reaktionen stimmen daher in manchen Punkten mit jenen überein, welche den alkohollöslichen Dextrinen zukommen.

J. Nessler und M. Barth (Landw. Vers. 1880, 207), ebenso A. Schmitz (Deutsche Zuckerind. 1880, Nr. 50) wollen eine gesundheitsschädliche Wirkung des Stärkezuckers nachgewiesen haben, J. v. Mering (Dtsche. Viertelj. f. öffentliche Gesundheitspfl. 1882. 2. Heft) und Schmitt und Cobenzl (Berl. Ber. l. c.) konnten eine solche nicht nachweisen.

Stärkezucker enthält 15—20% Wasser, 65—75% Dextrose (durch direkte Reduktion bestimmt) und 5—15% Dextrine (aus der Reduktion nach Inversion und der direkten Reduktion bestimmt).

Stärkesirup enthält 15—20% Wasser, 35—45% Dextrose und ca. 40% Dextrine.

Diese auf Grund des Reduktionswertes ermittelten Zahlen stellen nicht die wirkliche Zusammensetzung der Produkte bezüglich ihres Gehaltes an Kohlehydraten dar. Vergl. M. Hönig l. c.

Der Aschengehalt des Stärkezuckers bezw. Stärkesirups beträgt bei Kochung mit Schwefelsäure 0.2—0.32, bei den mit Salzsäure gekochten Sirupen 0.5—0.7%.

Sirupe enthalten meist etwas freie Säure, entsprechend 0.25 bis 2.00 ccm Normal-NaOH auf 100 g Sirup.

Untersuchung von Stärkezucker und Stärkesirup.

1. **Wassergehalt.** Von einer 10 proz. Zucker- oder Siruplösung werden 5 ccm abgewogen, eingedampft und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz (ca. 3 Stdn.) getrocknet.

Zur annähernden Bestimmung genügt eine Spindelung der 10 proz. Lösung mit einem Saccharimeter, oder auf pyknometrischem Wege.

Event. in Wasser unlösliche Bestandteile können in bekannter Weise bestimmt werden.

2. **Aschengehalt.** Veraschen von ca. 10 g Substanz.

3. **Säuregehalt.** Lösen von 100 g Sirup in Wasser und Titration mit Normal-NaOH (Tüpfeln mit Lackmuspapier).

Der Säuregehalt wird in Kubikzentimeter Normal-NaOH, die für 100 g Substanz nötig waren, angegeben.

4. **Zucker- und Dextrinbestimmung.**

a) Zur Bestimmung der Dextrose werden 25 ccm der 10 proz. Lösung (1) mit Wasser auf 250 ccm verdünnt und in 25 ccm dieser Lösung (1 : 100) der reduzierende Zucker nach Allihn bestimmt. (30 ccm Kupferlösung + 30 ccm Seignettesalzlösung + 60 ccm Wasser werden zum Sieden erhitzt, sodann 25 ccm obiger Lösung zugegeben und 2 Min. lang gekocht. Abfiltrieren durch Asbestfilter etc. Tab III am Schlusse d. Buches.)

Muß die Lösung entfärbt werden, so verdünnt man 25 ccm der 10 proz. Lösung im 100 ccm-Kölbchen auf etwa 70 ccm, gibt vorsichtig Bleiessig zu, bis keine Fällung mehr entsteht, und füllt mit Wasser auf 100 ccm auf. Man filtriert, fällt aus 80 ccm Filtrat das überschüssige Blei mit phosphorsaurem Natron, füllt mit Wasser auf 200 ccm auf und filtriert. Auch so erhält man eine Lösung 1:100, die wie oben zur Bestimmung der Dextrose dient.

b) Zur Bestimmung des Dextrins werden dreimal je 50 ccm der auf die eine oder andere Art gewonnenen Lösung 1 : 100 mit 4 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.19 versetzt und am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade 1, 2 und 3 Stunden lang erhitzt. Die Lösungen werden rasch abgekühlt, mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, in 100 ccm-Kölbchen übergeführt und auf 100 ccm aufgefüllt. In je 25 ccm der Lösungen wird die Dextrose nach Allihn bestimmt; das höchste Resultat (nach 1, 2 und 3 Stunden) wird als das richtige angenommen.

Zieht man von dem jetzt erhaltenen Gesamtzucker (in Prozenten) die sub a) gefundene Dextrose ab und multipliziert den Rest mit 0.9, so erhält man die vorhandene Menge „Dextrin".

Weil bei der Bestimmung des Traubenzuckers in obiger Weise leicht dextrinartige Körper mit reduziert werden, so bestimmt man den

Traubenzucker bezw. die vergärbaren Substanzen besser nach Sieben[1] oder darch Vergärung.

In letzterem Falle werden 100 g Zucker in 1 Liter Wasser gelöst und davon 300 ccm mit 10 g reiner, frischer Preßhefe oder besser Reinhefe in einen ca. 500 ccm fassenden Kolben gegeben. Letzterer wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen einer Öffnung sich ein rechtwinklig gebogenes, bis auf den Boden des Kolbens gehendes Glasrohr befindet; die zweite Öffnung dient zur Aufnahme eines Chlorcalcium- oder Schwefelsäurerohres (Waschflaschen-Aufsatz von Kempf oder Schrötter, Fig. 13). Der beschickte Apparat wird, nachdem das Knierohr auf übliche Weise geschlossen ist, gewogen und nun etwa vier Tage bei ca. 30° C. hingestellt. Dann wird der Knierohrverschluss abgenommen und ein mit Kalihydrat und Chlorcalcium gefülltes Rohr angehängt; das Chlorcalciumrohr des Kolbens oder obiger Kolbenaufsatz wird mit einem Aspirator verbunden und einige Zeit trockne, kohlensäurefreie Luft (daher die zweite Chlorcalciumröhre) durchgesaugt. Der Apparat wird nun wieder geschlossen und gewogen. Der Gewichtsverlust auf Prozente berechnet und mit 2.15 (1 CO_2 = 2.15 Traubenzucker) multipliziert = Traubenzucker.

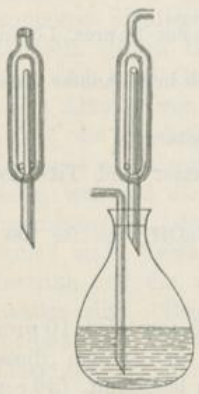

Fig. 13.

Gleichzeitig bestimmt man die event. Gewichtsabnahme eines ebenso konstruierten, aber statt mit Zuckerlösung und Hefe mit destilliertem Wasser und dem gleichen Hefequantum gefüllten Apparates; der Gewichtsverlust wird bei dem anderen Versuch in Abzug gebracht.

Man kann auch den Alkoholgehalt der vergorenen Flüssigkeit ermitteln und daraus den Traubenzuckergehalt der ursprünglichen Flüssigkeit berechnen. Gew. $^0/_0$ Alkohol × 2.06 = Traubenzucker.

Endlich kann man mit dem Saccharometer, dem Pyknometer oder nach Art der Wasserbestimmung den Extraktgehalt der Lösung 1 : 10 bestimmen, die vergorene Flüssigkeit filtrieren, 250 g Filtrat auf etwa $^1/_3$ eindampfen, wieder auf 250 ccm auffüllen und in dieser Flüssigkeit nochmals den Extrakt wie oben bestimmen. Die Differenz der Extraktgehalte vor und nach der Gärung gibt mit 10 multipliziert den Zuckergehalt in Prozenten an.

Vergl. auch: M. Jodlbauer, Ztschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. **38**, 308; Ztschr. f. anal. Chem. 1889. **28**, 625. — König, Die Unters. landw. und gewerbl. wichtiger Stoffe, 458. — M. Hönig, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußm. 1902. **5**, 641.

5. **Bestimmung der Dextrose durch Polarisation.**[2] Bei ver-

[1] Ztschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie d. Deutschen Reiches 1884, 837. — [2] Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 8.

dünnten (bis zu 14 g wasserfreie Dextrose in 100 ccm enthaltenden) Dextroselösungen beträgt die spezifische Drehung der Dextrose + 53°, während dieselbe bei konzentrierteren Lösungen nicht unerheblich größer ist. Da die kristallisierte Dextrose Birotation zeigt, so darf die Polarisation erst nach 24 stündigem Stehen der Lösung in der Kälte oder nach viertelstündigem Erwärmen auf 100° C. vorgenommen werden.

Verwendet man zur Polarisation Dextroselösungen, welche in 100 ccm bis zu 14 g wasserfreie Dextrose enthalten, so entspricht 1° Drehung im 200 mm-Rohr im Polarisationsapparate von

	g Dextrose in 100 ccm Lösung
Mitscherlich, Wild und Laurent mit Kreisgradteilung	0.9434 g
Soleil-Ventzke-Scheibler mit Zuckerskala	0.3268 „
Schmidt und Haensch „ „	0.3268 „
Soleil-Dubosq „ „	0.2051 „

11. Honig.

Honig, Bienenhonig ist der aromatische zuckerreiche Saft, der von den Bienen (Apis mellifica) aus verschiedenen Blüten gesammelt, im Körper derselben verarbeitet und in den Waben wieder abgelagert wird.

Je nach seiner Abstammung und Gewinnung besitzt er verschiedene Farbe, verschiedenen Geschmack und Geruch (Linden-, Haide-, Koniferenhonig etc.).[1] Jungfernhonig nennt man den freiwillig aus den Waben ausgeflossenen, Schleuderhonig den mittels Zentrifugieren gewonnenen Honig. Sommerhonig ist meist dunkler als Frühjahrshonig. Bei längerem Stehen wird echter Honig fast stets körnig, doch auch unechter Honig zeigte diese Eigenschaft.

Zusammensetzung des Honigs. Da der von den Bienen aus den Blüten gesammelte Zucker vorwiegend Rohrzucker ist, welcher im Körper der Bienen (dem Honigbeutel) zum größten Teile invertiert wird[2], so besteht der Honig im wesentlichen aus einer wäßrigen, konzentrierten Invertzuckerlösung, in der jedoch die Lävulose überwiegt. Außer Invertzucker (Dextrose und Lävulose) enthält der Honig noch Rohrzucker und Dextrine (Achroodextrin), ferner geringe Mengen gummiähnlicher Körper, stickstoffhaltige Verbindungen, Wachs, Farbstoffe, Riechstoffe, organische Säuren (Ameisen-, Milch-, Äpfelsäure), Mineralstoffe (hauptsächlich Phosphate) und endlich pflanzliche Gewebselemente (Pollenkörner).

Die deutschen Vereinbarungen (II, 117) geben folgendes Bild von der Zusammensetzung des Honigs:

---

[1] Vergl. Tony Kellen, Farbe u. Geschmack einiger Honigsorten. Luxemburger Bienenztg. 1898; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 162. — [2] Vergl. Haenle, Pharm. Ztg. 1899. **44**, 742.

Invertzucker	70—80 %
(nach Sieben 34.7 % Dextrose und 39.2 % Lävulose)	
Rohrzucker	bis zu 10 %
Dextrine	bis zu 10 %
Mineralstoffe	0.1—0.8 %
Nichtzucker	5.0 % und mehr
darunter Ameisensäure	0.2 %
Stickstoffhaltige Bestandteile	0.8 %
Wasser im Durchschnitt	20.0 %

Vergl. J. König, Chem. der menschl. Nahr.- u. Genußm. 1895. I, 760; II, 784. — Jules van den Berghe, Rev. intern. fals. 1898. **11**, 5; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 354. — C. Hoitsema, Ztschr. anal. Chem. 1899. **38**, 439. — W. L. Villaret, Pharm. Ztschr. f. Rußland 1893. **32**, 55. 71; Hilgers Vierteljahrsschr. 1893. **8**, 26. —

Über die Zusammensetzung des Pollens und des Nektars, aus dem die Bienen den Honig bereiten, siehe: A. von Planta, Landw. Versuchsstat. 1885. **31**, 97; 1886. **32**, 215; Ztschr. physiol. Chem. 1886. **10**, 227.

Über die Zusammensetzung des Futtersaftes (Futterbreies), der von den Arbeiterbienen in die Zellen der Larven der Königinnen, Drohnen und Arbeiterinnen gelegt wird, siehe A. von Planta, Chem. Ctrlbl. 1888, 673.

Verunreinigungen und Verfälschungen.

Die überseeischen Havanna-Honige (wilde Honige) sind meist sehr unrein, da bei ihrer Gewinnung der ganze Wabenbau eingestampft und aus dieser Masse der Honig ausgeschmolzen wird. Auch der in ganzen Waben in den Handel gebrachte Honig ist vielfach durch Körperteile von Bienen verunreinigt.

Verfälscht wird Honig durch Zusatz von Wasser, Rohrzucker, Melasse, künstlichem Invertzucker, Zuckersirup, durch Füttern der Bienen mit Zuckerwasser in der Sommerzeit, durch Zusätze von Mehl oder Mineralstoffen. Auch gefärbter Honig wurde im Handel beobachtet.[1]

Untersuchung des Honigs.

Bei der Probeentnahme wie auch bei der Untersuchung ist besonders darauf zu achten, daß der Vorrat gut gemischt wird, weil der Honig bei längerem Stehen sich oft in einen oberen flüssigen (hauptsächlich die Lävulose enthaltenden) und in einen unteren kristallinischen (vorzugsweise aus Dextrose bestehenden) Anteil scheidet.

Einzusenden sind etwa 200 g und zwar in mit Kork- oder Glasstopfen verschlossenen, weithalsigen Gläsern.

1. **Spezifisches Gewicht.** 1 T. Honig (30 g) wird in 2 T. Wasser (60 g) gelöst, die Lösung filtriert und das spezifische Gewicht derselben bei 15° C. mittels des Pyknometers oder der Westphalschen Wage festgestellt.

[1] A. Bömer, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 364. — Heckmann, das. 543. — H. Ley, das. 828.

2. **Wassergehalt.** Trocknen von ca. 5 g Honig unter Zusatz von ausgeglühtem Seesand oder Gips, am besten im Vakuum bei 100° C.

Oder man ermittelt den Trockensubstanzgehalt, indem man das spezifische Gewicht einer 10 proz. unfiltrierten Honiglösung bei 15° C. bestimmt und hieraus den Gehalt an Trockensubstanz nach der Halenke-Möslingerschen Tabelle, oder besser nach der von K. Windisch berechneten Extrakt- und Zuckertabelle (Tab. VII am Schlusse d. Buches) feststellt.

Siehe auch bei „Beurteilung" unter 1.

3. **Asche.** Trocknen von 10—20 g Honig, langsames Verkohlen und Verbrennen unter Benutzung des Auslaugeverfahrens.

In der Lösung der Asche kann die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt werden. Siehe S. 86.

Die Prüfung auf größere Mengen Schwefelsäure, welche auf Stärkezucker deuten sollten, ist wertlos. Vergl. A. Hilger, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußm. 1901. **4**, 1142.

4. **Optisches Verhalten.** 10 g Honig werden in kaltem destilliertem Wasser gelöst, mit Tonerdebrei (frisch gefällt, nicht zu dickflüssig)[1] geklärt, auf 100 ccm aufgefüllt, durch ein trocknes Filter filtriert und nach 24 Stunden (Birotation!) im 200 mm-Rohre polarisiert.

R. Frühling (Ztschr. öffentl. Chem. 1898. **4**, 410) versetzt die kalt bereitete Honiglösung mit 1—2 Tropfen Ammoniak und dann mit Tonerdebrei (nicht Bleiessig), füllt auf 100 ccm auf, filtriert etc. Der Zusatz von Ammoniak hebt die Birotation sofort auf.

Zum Zwecke der Inversion erwärmt man 50 ccm des polarisierten Filtrates mit 3 ccm HCl (spez. Gew. = 1.19) auf 67—70° C., hält 5 Minuten bei dieser Temperatur, kühlt dann sofort ab, neutralisiert mit festem kohlensaurem Natron, füllt auf 100 ccm mit Wasser auf und polarisiert im 200 mm-Rohre (Verdoppelung des Resultates!).

Die von erheblichen Mengen Dextrinen herrührende Rechtsdrehung verschwindet nicht nach der Inversion.

Kleine Mengen von Rohrzucker vermindern die Linksdrehung, größere bewirken Rechtsdrehung. Die Inversion bewirkt in diesem Falle Zunahme der Linksdrehung oder Umwandlung der Rechtsdrehung in Linksdrehung.

Reine Honige sind im allgemeinen mehr oder weniger stark linksdrehend; allein es gibt auch echte rechtsdrehende (Koniferen-, Honigtau-) Honige.

Siehe: C. Amthor, Rep. anal. Chem. 1884. **4**, 361; 1885. **5**, 163. — Klinger, das. 1885. **5**, 166. — C. Amthor, Ber. üb. d. 6. Vers. bayr. Chem. 1887, 61. — R. Bensemann, Ztschr. f. angew. Chem. 1888, 117. — E. O. von Lippmann, das. 1888, 633. — C. Amthor u. J. Stern, das. 1889, 575. —

[1] Tonerdebrei: Eine nicht zu konzentrierte Lösung von schwefelsaurer Tonerde oder Alaun wird mit Ammoniak im Überschuß versetzt. Man läßt den Niederschlag absitzen und wäscht denselben durch Dekantation so lange aus, bis alle Salze und das Ammoniak verschwunden sind und rotes Lackmuspapier nicht mehr gebläut wird (Scheibler).

E. v. Raumer, das. 1889, 607; Ber. üb. d. 9. Vers. bayr. Chem. 1890, 33. — W. Mader, Beiträge zur Kenntnis reiner Honigsorten. Diss. Erlangen 1890. — E. v. Raumer, Ztschr. anal. Chem. 1894. **33**, 397. — R. Hefelmann, Pharm. Ctrlh. 1894. **35**, 481. 527.

Zu beachten ist, daß der besonders in dünnflüssigen Honigen sich bildende kristallinische Absatz vorwiegend aus rechtsdrehender Dextrose besteht. Geringer Gehalt des Honigs an rechtsdrehenden Dextrinen macht den Honig schwach linksdrehend; nach der Vergärung wird die Rechtsdrehung stärker.

5. **Zuckerbestimmung.**

a) Invertzucker. Von der mit Tonerde geklärten Honiglösung 10 : 100 (sub. 4) werden 20 ccm (= 2.0 g Honig) auf 250 ccm aufgefüllt und in je 25 ccm dieser Lösung der Invertzucker nach Meißl bestimmt (Tab. IV am Schlusse dieses Buches).

b) Rohrzucker. Weitere 20 ccm der geklärten Lösung 10 : 100 werden mit Wasser auf 50 ccm verdünnt und mit 3 ccm HCl (1.19 spez. Gew.) wie bei 4. invertiert, neutralisiert, auf 250 ccm aufgefüllt und in je 25 ccm der nunmehrige Reduktionswert gegen Fehlingsche Lösung nach Meißl festgestellt.

Das hier erhaltene Mehr an Zucker, auf 100 g umgerechnet und mit 0.95 multipliziert, gibt die Menge (%) des anwesenden Rohrzuckers.

6. **Prüfung auf Stärkezucker, Stärkesirup, Dextrine etc.** Der Nachweis von Stärkezuckersirup bezw. Dextrinen ist dadurch sehr erschwert, daß einerseits auch rechtsdrehende Naturhonige vorkommen (siehe oben), andererseits im reinen Honig bisweilen ein Dextrin enthalten ist, welches die gleichen Eigenschaften besitzt, wie das des Stärkezuckersirups.

Zum Nachweis von Stärkezuckersirup dienen folgende Methoden:

a) Die Gärmethode nach E. Sieben.[1]

α) Man löst 25 g Honig in einem Meßkolben zu 250 ccm in 200 ccm Wasser oder besser Raulinscher Nährsalzlösung[2], verschließt den Kolben mit einem Wattebausch und sterilisiert die Flüssigkeit durch $^1/_4$ stündiges Kochen. Nach dem Erkalten gibt man 5 ccm dünnflüssiger, gärkräftiger, am besten reingezüchteter Weinhefe (Saccharomyces ellipsoideus), nicht Preßhefe[3] zu, läßt bei 20—25° vergären, klärt nach beendeter Gärung durch Zusatz von Tonerdebrei, füllt bei 15° auf 250 ccm auf und polarisiert bei + 20° im 200 mm-Rohre.

Die Klärung kann auch mit Bleiessig und Natriumsulfat vorgenommen werden. —

[1] Ztschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. 1884, 837; J. König, Unters. landw. u. gewerbl. wichtiger Stoffe, S. 468. — [2] Raulinsche Nährsalzlösung: In 1500 ccm Wasser werden gelöst: 4.0 g Weinsäure, 4.0 g Ammonnitrat, 0.6 g Ammonphosphat, 0.25 g Ammonsulfat, 0.60 g Kaliumkarbonat, 0.07 g Kaliumsilikat, 0.40 g Magnesiumkarbonat, 0.07 g Eisensulfat, 0.07 g Zinksulfat. — [3] Preßhefe darf wegen der ihr anhaftenden, Dextrine verzuckernden Fermente nicht verwendet werden.

E. Sieben konzentriert 200 ccm Filtrat auf 50 ccm und polarisiert diese im 200 mm-Rohre.

Zeigt der Gärungsrückstand eine erheblichere Rechtsdrehung, so ist durch Alkoholfällung auf Dextrin zu prüfen.

β) 25 ccm des klaren Filtrates (25 g in 250 ccm) werden mit 25 ccm Wasser und 4 ccm HCl vom spez. Gew. 1.19 nach Art der Dextrinverzuckerung $2^1/_2$ Std. im kochenden Wasserbade erhitzt, neutralisiert, auf 100 ccm aufgefüllt und in 25 ccm der Zuckergehalt als Traubenzucker nach Allihn bestimmt. Der in diesen 100 ccm gefundene Zuckergehalt mit 40 multipliziert, ergibt die auf den Gärrückstand von 100 g Honig entfallende Menge Traubenzucker, die bei echtem Bienenhonig nach E. Sieben nur einige Milligramme betragen soll, nach R. Kayser[1] bis zu $1\,^0/_0$ betragen kann.

b) Verfahren von J. König und W. Karsch.[2]

40 g Honig werden in einem Meßzylinder auf 40 ccm mit Wasser aufgefüllt. Von dieser Mischung werden 20 ccm in einem $^1/_4$ Liter-Kolben unter langsamem Zuträufeln und fortgesetztem Umschwenken mit absolutem Alkohol bis zur Marke aufgefüllt und unter öfterem Umschütteln 2—3 Tage stehen gelassen. Von dem nun herzustellenden Filtrate können 100 ccm nach Verjagung des Alkohols zur Zuckerbestimmung nach Sachsse-Soxhlet verwendet werden; je weitere 100 ccm dienen nach Verdampfung zur Trockne, Wiederaufnahme mit Wasser, Behandlung mit Bleiessig und Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen (80 ccm = 1 : 10) zur Polarisation.

Hat die Lösung Linksdrehung angenommen, so liegt rechtsdrehender Naturhonig vor; dreht dieselbe nach rechts, so ist Stärkezucker vorhanden; sehr rohrzuckerreiche Honige können auch Rechtsdrehung behalten.

c) Verfahren nach A. Klinger.[3]

10 oder 20 g Honig werden in der gleichen Menge Wasser gelöst, mit 40 bezw. 80 ccm 90 proz. Alkohol versetzt und auf dem Wasserbade auf ca. 70^0 erhitzt. Der noch heißen Flüssigkeit werden sodann 40 bezw. 80 ccm absoluten Alkohols zugesetzt, wodurch ein flockiger, rasch sich absetzender Niederschlag entsteht; dieser wird auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen, in Wasser gelöst und das Volumen der Lösung auf 50 ccm gebracht. Polarisieren der Lösung im 200 mm-Rohre.

Reine Honige geben auch bei Verwendung von 20 g Honig Niederschläge, deren wäßrige Lösungen optisch inaktiv sind.

10 g eines mit $6.6\,^0/_0$ Stärkesirup vermischten Honigs gaben einen Niederschlag, der, in 50 ccm Wasser gelöst, im 200 mm-Rohre eine Drehung von $+0.5^0$ Wild zeigte.

---

[1] Ber. üb. d. 4. Vers. d. fr. Ver. bayr. Chem. 1885, 91. — [2] Ztschr. anal. Chem. 1895. **34**, 1; Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 119. — [3] Rep. anal. Chem. 1885. **5**, 166.

d) Verfahren von E. Beckmann.[1]

5 ccm Honiglösung (20 g Honig in 100 ccm Wasser) werden mit 3 ccm einer 2 proz. Barythydratlösung und dann mit 17 ccm käuflichem Methylalkohol versetzt. Reiner Honig gibt keine oder nur eine geringe, flockige Ausscheidung. Bei Gegenwart von Handelsdextrin, Stärkesirup oder Stärkezucker entsteht sofort eine deutliche Fällung.

Löst sich der Honig nicht klar im Wasser, so wird wie bei 4 geklärt.

7. **Bestimmung der Dextrose und Lävulose.**

Da das Verhältnis zwischen Dextrose und Lävulose im Honig sehr schwankt, die Honige stets unvergärbare, rechts- und linksdrehende, teilweise Fehlingsche Lösung reduzierende Stoffe enthalten, werden durch diese Bestimmung kaum zuverlässige Resultate erhalten.

Man bereitet durch Lösen von ca. 14 g Honig in 1 Liter Wasser unter Zusatz von einigen Kubikzentimeter offizineller Eisenacetatlösung eine möglichst 1 proz. Zuckerlösung, nimmt 100 ccm einerseits der Fehlingschen, andererseits 100 ccm der Sachsseschen Lösung und läßt nach dem Titrirverfahren so viel der klaren filtrierten Honiglösung zufließen, bis alles Kupfer bezw. Quecksilber reduziert ist. Näheres siehe unter „Zuckerwaren", Kap. 13.

8. **Nachweis von Melasse.** Man versetzt 5 ccm einer nicht mehr als 25 proz. Honiglösung mit 2.5 g Bleiessig und 22.5 ccm Methylalkohol. Bei Gegenwart von Melasse entsteht eine starke, weiße bis gelbliche Fällung. (E. Beckmann und H. Melzer l. c)

9. **Stickstoff.** Derselbe wird nach Kjeldahl in 5—10 g Honig bestimmt.

10. **Säuregehalt.** Titration des verdünnten Honigs (10 g in 50 bis 100 ccm Wasser) mit $^1/_{10}$ Normal-Alkali unter Benutzung von Phenolphtalein als Indikator. Berechnung als Ameisensäure. 1 ccm $^1/_{10}$ Norm.-Alkali = 0.0046 g Ameisensäure (CH_2O_2).

Der Säuregehalt liegt (nach dem Schweizer Lebensmittelbuch) zwischen 0.04 und 0.18 % Ameisensäure.

11. **Mikroskopische Prüfung** (Pollen, Wachs, Mehl). 20 bis 50 g Honig werden in Wasser gelöst, die Lösung filtriert oder centrifugirt. Der Rückstand wird mikroskopisch geprüft, event. gewaschen und gewogen. Vergl. R. Pfister, Forschungsber. 1895. **2**, 1. 29.

12. Die bei der **dialytischen Untersuchungsmethode** des Honigs nach Haenle bis jetzt gewonnenen Erfahrungen sind nicht geeignet, dieselbe für die Beurteilung des Honigs maßgebend erscheinen zu lassen.[2]

Über die Untersuchung von Honig siehe noch: M. Barth, Pharm. Ctrlh. 1885. **26**, 87. — M. Mader, Dissert. Erlangen 1890. — M. Mansfeld, Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1891. **29**, 339. — E. Utescher, Apoth.-Ztg. 1895. **10**, 278. 285. — K. Dietrich, Pharm. Ctrlh. 1896. **37**, 469. — A. Hilger u. O. Künnemann, Forschungsber. 1896. **3**, 211. — W. Bräutigam, Pharm. Ztg. 1902. **47**, 109. —

[1] Ztschr. anal. Chem. 1896. **35**, 263. — [2] Resolution d. fr. Ver. bayr. Vertr. d. angew. Chem. auf ihrer 12. Versammlung in Lindau 1893.

Beurteilung.[1]

1. Das spezifische Gewicht der wäßrigen Honiglösung 1 : 2 soll nicht unter 1.11 betragen, bezw. der Wassergehalt soll den diesem spez. Gewichte entsprechenden Wassergehalt = 25 % nicht übersteigen.[2]

Wird stark wasserhaltiger Honig nahe der Bruttemperatur in feuchter Atmosphäre aufbewahrt, so geht derselbe häufig in alkoholische, später in saure Gärung über; auch findet sich dann öfter Schimmelbildung.

2. Der Aschengehalt schwankt zwischen 0.1 und 0.8 %; reine Honige enthalten meist 0.1—0.35 %. Honigtau erhöht den Aschengehalt, auch Havannahonige haben höhere Aschengehalte. Bei einem 0.3 % übersteigenden Aschengehalt ist ein Verdacht auf Zusatz von Stärkesirup, Melasse, welche oft reich sind an Chlornatrium und Kalksalzen, gerechtfertigt. Der Phosphorsäuregehalt reiner Honige liegt zwischen 4.0 bis 10.5 % der Asche, meist nicht über 7 %.

3. Der Gehalt des Honigs an Rohrzucker soll 10 % nicht übersteigen.

Vergl. jedoch: K. Bensemann, Ztschr. f. angew. Chem. 1888, 117. — E. v. Lippmann, das. 1888, 633.

4. Enthält der Honig weniger als 1.5 % Nichtzucker (berechnet aus der Differenz von Gesamtzucker und Trockensubstanz), so ist auf Zusatz von künstlichem Invertzucker, Rohrzucker oder Dextrosezucker zu schließen.

5. Beträgt die Rechtsdrehung der 10 proz. unvergorenen Honiglösung mehr als + 3 Kreisgrade bei Anwendung des 200 mm-Rohres, und gibt der Honig die qualitative Dextrinreaktion (nach Beckmann), so ist derselbe als mit Glykose oder Stärkezucker versetzt zu bezeichnen. Dasselbe ist der Fall, wenn die nach dem Vergären quantitativ ermittelte Dextrinmenge mehr als 10 % beträgt.

6) Bei Surrogaten darf die Bezeichnung „Honig", z. B. Zuckerhonig, Kandishonig, nicht benutzt werden; auch die Bezeichnung Tafelhonig ist bei Surrogaten oder Mischungen nicht zu dulden.

Vergl. P. Degener, Pharm. Ztg. 1898. **43**, 427. — H. Gühler, Ztschr. öffentl. Chem. 1898. **4**, 676. — Haenle, Pharm. Ztg. 1899. **44**, 742.

Nach den Anforderungen des Arzneibuches darf gereinigter Honig mit 1 T. Ammoniakflüssigkeit gemischt die Farbe nicht ändern (Gerbsäure), mit 2 T. Weingeist gemischt, keine Trübung zeigen (Dextrin). Mit 4 T. Wasser gemischt muß eine klare Lösung entstehen, welche durch Silbernitrat (Chloride: Melasse, Rohrzuckersirup) und Baryumnitrat (Sulfate: Dextrosesirup) nicht bezw. nur opalisierend getrübt wird. 10 g gereinigter Sirup dürfen nicht mehr als 0.4 ccm Normal-Alkali zur Sättigung gebrauchen.

Vergl. H. Ley, Pharm. Ztg. 1902. **47**, 227.

---

[1] Siehe auch d. betr. Artikel im „Schweizerischen Lebensmittelbuch", S. 132 u. im „Codex aliment. Austriacus", Forschungsber. 1894. **1**, 307. — [2] W. Lenz, Chem.-Ztg. 1884. **8**, 613. —

Über die Zusammensetzung des sog. **türkischen Honigs** siehe A. Fajans, Chem.-Ztg. 1893. **17**, 1826.

Über **Zuckerhonig** siehe: Th. Weigle, Ber. üb. d. 10. Vers. d. fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Augsburg 1891, 38. — A. Röhrig, Ztschr. öff. Chem. 1898. **4**, 147. — A. Bömer, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 364. — Heckmann, das. 543.

12. Künstliche Süßstoffe.[1]

Unter „künstlichen Süßstoffen" im Sinne des Süßstoffgesetzes vom 7. Juli 1902 sind alle auf künstlichem Wege gewonnenen Stoffe zu verstehen, welche als Süßmittel dienen können und eine höhere Süßkraft als raffinierter Rohr- oder Rübenzucker, aber nicht entsprechenden Nährwert besitzen (= § 1 d. Ges.).

Als solche Stoffe sind zu nennen: das Saccharin, Dulcin, Glucin.

a) **Saccharin.**[2] Man unterscheidet:

α) Das mehr oder weniger chemisch reine, schwer lösliche Saccharin oder Benzoesäuresulfinid, $C_6H_4\begin{cases}CO\\SO_2\end{cases}NH$, ein weißes, kristallinisches, in Wasser schwer lösliches, in Alkohol oder Äther leicht lösliches Pulver, das bei 224° schmilzt und unter vermindertem Druck nahezu unzersetzt sublimierbar ist; es ist 500 mal süßer als Rohrzucker.

β) Das unter verschiedenen Benennungen (Kristallose, lösliches Saccharin, Monnets Süßstoff, Sykorin, Sykose, Zuckerin etc.) und in verschiedenem Reinheitsgrade (rein, absolut rein, raffiniert etc.) für sich oder mit doppelt kohlensaurem Natrium (in Pastillenform) in den Handel gebrachte Natriumsalz des Saccharins, $C_6H_4\begin{cases}CO\\SO_2\end{cases}NNa + 2H_2O$, welches ein weißes, im Wasser leicht lösliches, in kaltem Alkohol sehr schwer, in siedendem Alkohol ziemlich schwer lösliches Pulver darstellt, nicht unzersetzt schmilzt und nicht sublimierbar ist. Säuren scheiden aus dem Salze das Saccharin aus. Das Natriumsalz ist je nach dem Grade der Reinheit 300—550 mal süßer als Rohrzucker.

b) **Dulcin.** Das Dulcin oder Paraphenetolkarbamid, $C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO.NH_2$, ein weißes, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser, in Äther und in Chloroform leicht lösliches, im Petroläther fast unlösliches, in einem Gemisch von Äther und Petroläther aber lösliches Pulver, schmilzt bei 173° und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen, ist also nicht unzersetzt sublimierbar. Es ist 400 mal süßer als Rohrzucker.

---

[1] Vergl. Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 134. — [2] Saccharin wurde zuerst 1879 von C. Fahlberg und Ira Remsen in Baltimore, dann 1884 im großen von Ad. List-Leipzig hergestellt. Die Darstellung siehe Hilgers Vierteljahrsschr. 1887. **2**, 243, ferner H. Marquisan, Ann. ind. 1887, 811; Z. chem. Ind. 1887, 138.

c) **Glucin.** Glucin ist das Natriumsalz eines Gemisches einer Mono- und Disulfosäure einer Verbindung, welche die Zusammensetzung $C_{19}H_{16}N_4$ haben soll. Es ist ein hellbräunliches Pulver, das in heißem Wasser leicht löslich, in Äther und in Chloroform unlöslich ist; aus der wäßrigen Lösung scheiden andere Säuren ein Gemisch der Sulfosäuren ab. Über 250° C. oder im Vakuum erhitzt, zersetzt es sich ohne zu schmelzen; es ist 300 mal so süß wie Rohrzucker.

Nachweis künstlicher Süßstoffe.

a) **Saccharin** muß zunächst durch Ausziehen mit Alkohol, Äther oder Benzin aus dem Nahrungs- oder Genußmittel isoliert werden. Da aber das Natriumsalz in diesen Extraktionsflüssigkeiten nicht oder nur wenig löslich ist (siehe oben), so muß man das zu prüfende Material, wenn dies nicht schon saure Reaktion besitzt, vor dem Ausschütteln mit Phosphorsäure ansäuern. Siehe bei „Wein".

Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Saccharin kann erkannt werden.

1. an seinem stark süßen Geschmacke;
2. durch Bestimmung des Schmelzpunktes;
3. durch Überführen des Saccharins in Salizylsäure (Schmelzen mit Ätznatron) und Nachweis der letzteren in bekannter Weise (Bruylants,[1] C. Schmidt[2]);

Vergl. F. Wirthle, Chem.-Ztg. 1900. **24**, 1035 und 1901. **25**, 816; siehe auch bei „Wein".

4. durch Oxydation des Saccharins bezw. des Schwefels der Sulfogruppe zu Schwefelsäure (Schmelzen mit Soda und Salpeter) und Nachweis bezw. Bestimmung derselben (Reischauer[3], A. H. Allen[4], A. Hilger[5]). Siehe auch unter „Wein".

Zuweilen werden mit dem Saccharin gleichzeitig stark schmeckende (Bitterstoffe des Bieres), auch die anderen Reaktionen störende Substanzen in Lösung gebracht. Um diese Stoffe zu beseitigen, kann man nach Ed. Späth[6] beim Bier z. B. die bitter schmeckenden Stoffe durch Zusatz von etwas Kupfernitrat binden. J. de Brevans (Ann. chim. analyt. 1900. **5**, 131; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 180) entfernt die Gerbstoffe durch Behandeln mit Eisenchlorid und kohlensaurem Kalk. Alex. Herzfeld und F. Wolff[7] trennen Saccharin (auch Dulcin) von den störenden Substanzen durch Sublimation in folgender Weise:

Der auf einige Kubikzentimeter eingeengte Ätherextrakt wird auf einen Asbestpfropfen gegossen, bei 100° getrocknet und in den Sublimationsapparat gebracht. Als solcher dienen zwei ineinander gepaßte Glasrohre von 40 cm Länge und etwa 15 cm lichter Weite. Dieselben sind halb übereinander geschoben und an der Verbindungsstelle mit einem Gummischlauchstück luftdicht verbunden. Der Asbestpfropfen wird in das weitere Rohr vor die Mündung des engeren ge-

[1] Journ. pharm. et chim. 1888, 292. 296; Hilgers Vierteljahrsschr. 1888. **3**, 388. — [2] Rep. anal. Chem. 1887. **7**, 437; Ztschr. angew. Chem. 1888, 396. — [3] Deutsche Zuckerind. 1886, 124. — [4] Anal. 1888. **13**, 105. — [5] Ber. üb. d. 9. Vers. d. fr. Vereinigung bayr. Chem. in Erlangen 1890, 26. — [6] Ztschr. angew. Chem. 1893, 579. — [7] Ztschr. d. Ver. f. Rübenzuckerind. 1898, 558.

schoben. Um eine gleichmäßigere Erhitzung zu erzielen, ist dieser Rohrteil mit einem Asbestkästchen umgeben, in das ein Thermometer gelassen ist. Das offene Ende des weiteren Sublimationsrohres ist einem Wasserstoffentwicklungsapparate angeschlossen, das des engeren steht durch eine dreihalsige Wulfsche Flasche, deren mittlerer Hals ein Manometer trägt, mit einer Saugpumpe in Verbindung. Die Sublimation erfolgt unter Durchleiten von Wasserstoff und 720 mm Vakuum. Die Erhitzung soll 350° nicht übersteigen. Gewöhnlich destilliert zuerst eine braune Flüssigkeit, dann eine dicke braune, teils kristallinische Masse, welche die Süßstoffe enthält. Mit letzterer werden dann die bekannten Reaktionen ausgeführt.

Siehe noch: E. Börnstein, Ztschr. analyt. Chem. 1888. **27,** 165 (Erhitzen von Saccharin mit Resorcin u. Schwefelsäure: grüne Fluoreszenz). — S. C. Hooker, Ztschr. analyt. Chem. 1889. **28,** 352 (Resorcin und Schwefelsäure allein geben schon die Börnsteinsche Reaktion). — B. Haas, Ztschr. f. Nahrungsm., Hyg. u. Warenk. 1889. **3,** 53 (Weinsäure, Zitronensäure und Bernsteinsäure geben gleichfalls die Resorcinreaktion). — Dav. Lindo, Chem. News. 1888. **58,** 51; Vierteljahrsschr. 1888. **3,** 264. — D. Vitali, L'Orosi; Ztschr. anal. Chem. 1892. **31,** 89. — Hairs, Journ. de pharm. d'Anvers; Chem. Centralbl. 1893. **2,** 987 (Saccharin neben Salizylsäure). — Lindemann und Motten, Wochenschr. für Brauerei 1893. **10,** 1127. — A. Hasterlik, Chem.-Ztg. 1899. **23,** 267. — A. Rößing, Ztschr. öffentl. Chem. 1899. **5,** 207.

Weitere Literatur siehe in den Vereinb. für das Deutsche Reich II, 137.

b) **Dulcin** wird den damit versüßten Nahrungs- und Genußmitteln durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels kann man das Dulcin durch folgende Reaktionen charakterisieren:

α) Reaktion von A. Jorissen.[1]

Das extrahierte Dulcin wird in einem Reagenzglase in 5 ccm Wasser suspendiert, mit 2—4 Tropfen einer salpetersauren Lösung von Merkurinitrat[2] versetzt und das Gläschen dann 8—10 Minuten in siedendes Wasser getaucht, wobei eine schwach violette Färbung eintritt, die auf Zusatz geringer Mengen von Bleisuperoxyd an Stärke zunimmt.

Die Reaktion ist bei Anwesenheit von 0.01 g Dulcin noch sehr deutlich, bei 0.001 g sehr schwach.

β) Reaktion von Berlinerblau.[3] Wird der dulcinhaltige Rückstand mit 3—4 Tropfen Phenol und ebensoviel konz. Schwefelsäure kurz zum Sieden erhitzt, dann im Reagenzglase mit einigen Kubikzentimetern Wasser verdünnt und die erkaltete braunrote Flüssigkeit mit Ammoniak überschichtet, so zeigt sich an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine blaue Zone.

γ) Wird Dulcin mit wäßriger Natronlauge gemischt der Destillation unterworfen, so geht mit den Wasserdämpfen Phenetidin über, das durch Erhitzen mit Eisessig in Acetphenetidid oder Phenacetin übergeführt und als solches erkannt werden kann.

---

[1] Journ. de pharm. de Liège; Chem.-Ztg. 1894. **20,** Rep. 114; Hilgers Vierteljahrsschr. 1896. **11,** 221. Vergl. Dennhardt, das. 512 u. Ber. d. pharm. Ges. 1896. **6,** 287. — [2] 1—2 g frisch gefälltes Quecksilberoxyd werden in Salpetersäure gelöst; man setzt dann so lange Natronlauge zu, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr ganz löst, verdünnt mit Wasser auf 15 ccm, läßt absitzen und dekantiert. — [3] Journ. f. prakt. Chem. 1893. **30,** 103.

Siehe auch J. Bellier, Ann. chim. analyt. 1900. **5**, 333; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußm. 1901. **4**, 315 (Fällung des Dulcins mit Formaldehyd). Weitere Literatur siehe in den Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 141.

c) **Glucin.** Wird Glucin in verdünnter Salzsäure gelöst, zu dieser Lösung unter Abkühlen eine Natriumnitritlösung gegeben und die so gewonnene Flüssigkeit mit einer alkalischen Lösung von α-Naphtol versetzt, so entsteht eine rote, mit Resorcin oder mit Salizylsäure, ebenfalls in alkalischer Lösung, eine hellgelbe Färbung.

Beurteilung von mit künstlichen Süßstoffen hergestellten Nahrungs- und Genußmitteln.

Hierfür sind die Bestimmungen des Süßstoffgesetzes vom 7. Juli 1902 maßgebend, dem wir folgende Paragraphen entnehmen:

§ 2. Soweit nicht in den §§ 3 bis 5 Ausnahmen zugelassen sind, ist es verboten:

a) Süßstoff herzustellen oder Nahrungs- oder Genußmittel bei deren gewerblicher Herstellung zuzusetzen;

b) Süßstoff oder süßstoffhaltige Nahrungs- oder Genußmittel aus dem Ausland einzuführen;

c) Süßstoff oder süßstoffhaltige Nahrungs- oder Genußmittel feilzuhalten oder zu verkaufen.

§ 3. (Die Ermächtigung zur Herstellung und Einfuhr von Süßstoff wird vom Bundesrat erteilt.)

§ 4. Die Abgabe des gemäß § 3 hergestellten oder eingeführten Süßstoffes im Inland ist nur an Apotheken und an solche Personen gestattet, welche die amtliche Erlaubnis zum Bezuge von Süßstoff besitzen.

Diese Erlaubnis ist nur zu erteilen:

a) an Personen, welche den Süßstoff zu wissenschaftlichen Zwecken benutzen wollen;

b) an Gewerbetreibende zum Zwecke der Herstellung von bestimmten Waren, für welche die Zusetzung von Süßstoff aus einem die Verwendung von Zucker ausschließenden Grunde erforderlich ist;

c) an Leiter von Kranken-, Kur-, Pflege- und ähnlichen Anstalten zur Verwendung für die in der Anstalt befindlichen Personen;

d) an die Inhaber von Gast- und Speisewirtschaften in Kurorten, deren Besuchern der Genuß mit Zucker versüßter Lebensmittel ärztlicherseits versagt zu werden pflegt, zur Verwendung für die im Orte befindlichen Personen.

Die sub b benannten Bezugsberechtigten dürfen den Süßstoff nur zur Herstellung der in der amtlichen Erlaubnis bezeichneten Ware verwenden und letztere nur an solche Abnehmer abgeben, welche derart zubereitete Waren ausdrücklich verlangen.

13. Zuckerwaren, Konditorwaren.

Mit dem Namen „Zuckerwaren" belegt man eine große Menge von Nahrungs- und Genußmitteln, die aus Zucker aller Art oder feineren Mehlsorten unter Zusatz von Milch, Eiern, Fetten, Honig, Kakao und Schokolade, Früchten und Fruchtsäften, Gelatine, Traganth, Gewürzen, alkoholischen Getränken, Fruchtäthern und -Essenzen, organischen Säuren etc. hergestellt werden. Dieselben lassen sich in mehrere Gruppen einteilen.

Siehe die Vereinb. f. das Deutsche Reich II, 99; ferner A. Stift, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1894. **8**, 342. 353; F. Stromer u. A. Stift, das. 1897. **11**, 38. 49. 65. 106, sowie d. „Konditorwaren" im Cod. aliment. austriacus, Ztschr. für Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1897. **11**, 81, referiert in Hilgers Vierteljahrsschr. 1894. **9**, 522 und 1897. **12**, 215.

Chemische Untersuchung der Zuckerwaren.

Es ist unmöglich, ein allgemein anwendbares Verfahren zur Untersuchung dieser Waren vorzuschlagen; hier müssen von Fall zu Fall geeignete Methoden gewählt werden.

Haben die bei der Herstellung verwendeten Zuckerarten keine Veränderung erlitten, so können dieselben nach den allgemein gültigen Methoden bestimmt werden. Handelt es sich jedoch um „bis zum Bruch" gekochte, überhitzte Zuckermassen, dann läßt sich nicht einmal der Zuckergehalt der Ware mehr richtig ermitteln. Zu berücksichtigen ist ferner, daß bei Zuckerwaren, welche Zusätze von Säuren, Fruchtsäften etc. erhalten haben, ein Teil des Rohrzuckers invertiert ist. Endlich wird die Untersuchung durch Zusätze von Stärke, Dextrin, Traganth, pflanzlichen Stoffen etc. sehr erschwert.

Bei der Prüfung von Zuckerwaren ist in erster Linie Rücksicht zu nehmen auf:

1. Zusätze von mineralischen Stoffen (Schwerspat[1], Gips, Kreide, Sand, Infusorienerde);

2. Farbstoffe zum äußeren Bemalen, zum Färben der Masse in dem Umhüllungsmaterial;[2]

3. gesundheitsschädliche Metalle (Blei und Zink aus Gelatine oder Leim; Kupfer aus den Geräten, Blei aus dem als Treibemittel Verwendung findenden Ammonkarbonat; unechtes Blattgold[3], bleihaltige Zinnfolie, Bronce etc.);

4. Ersatz des Zuckers durch künstliche Süßstoffe, des Honigs durch Stärkesirup (Honigkuchen);

5. Verwendung gesundheitsschädlicher Aromastoffe (Nitrobenzol statt Bittermandelöl).

6. Auch verdorbene, verschimmelte etc. Waren werden beobachtet.[4]

1. **Bestimmung der Mineralstoffe.** Der Aschengehalt wird in bekannter Weise bestimmt; in der Asche wird auf Gips, Schwerspat etc. event. auch auf gesundheitsschädliche Metalle geprüft.

---

[1] Kabrhel und Strnad, Arch. f. Hyg. 1895. **25**, 321; H. Král, Chem.-Ztg. 1893. **17**, 1567 (Ätzkalk als Bestreuungspulver für Kanditen). — [2] Neumann-Wender, Ztschr. f. Nahrungsm.-Unters., Hygiene etc. 1896. **10**, 211; J. Heckmann, Chem.-Ztg. 1896. **20**, 362 (Chromgelb, Zinnober); H. Bekurts und G. Frerichs, Apoth.-Ztg. 1897. **12**, 176 (Zinkoxyd enthaltender Zuckerguß). — [3] H. Kämmerer, Ber. üb. d. 7. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Speier 1888, 128. — [4] H. Stockmeier, Ber. üb. d. 9. Vers. bayr. Chem. in Erlangen 1890, 31 (Mottenraupen in Lebkuchen).

2. Prüfung auf Mineralfarben, gesundheitsschädliche Metalle. Man zerstört die organische Substanz mit Kaliumchlorat und Salzsäure, oder mit konz. Schwefelsäure oder mit rauchender Salpetersäure und verfährt nach den Regeln der Mineralanalyse. Vergl. bei „Mehl".

Für die Untersuchung von Zuckerwaren auf Arsen und Zinn ist folgendes Verfahren maßgebend (Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 10. April 1888):

Verfahren zur Feststellung des Vorhandenseins von Arsen und Zinn in gefärbten Nahrungs- und Genußmitteln.

I. Feste Körper.

1. Bei festen Nahrungs- und Genußmitteln, welche in der Masse gefärbt sind, werden 20 g in Arbeit genommen, bei oberflächlich gefärbten wird die Farbe abgeschabt und ist so viel des Abschabsels in Arbeit zu nehmen, als einer Menge von 20 g des Nahrungs- oder Genußmittels entspricht. Nur wenn solche Mengen nicht verfügbar gemacht werden können, darf die Prüfung auch in geringeren Mengen vorgenommen werden.

2. Die Probe ist durch Reiben oder sonst in geeigneter Weise fein zu zerteilen und in einer Schale aus echtem Porzellan mit einer zu messenden Menge reiner Salzsäure von 1.10—1.12 spez. Gew. und soviel destilliertem Wasser zu versetzen, daß das Verhältnis der Salzsäure zum Wasser etwa wie 1 : 3 ist. In der Regel werden 25 ccm Salzsäure und 75 ccm Wasser dem Zwecke entsprechen.

Man setzt nun 0.5 g chlorsaures Kalium zu, bringt die Schale auf ein Wasserbad und fügt — sobald ihr Inhalt die Temperatur des Wasserbades angenommen hat — von 5 zu 5 Minuten weitere kleine Mengen von chlorsaurem Kali zu, bis die Flüssigkeit hellgelb, gleichförmig und dünnflüssig geworden ist. In der Regel wird ein Zusatz von im ganzen 2 g des Salzes dem Zwecke entsprechen. Das verdampfende Wasser ist dabei von Zeit zu Zeit zu ersetzen. Wenn man den genannten Punkt erreicht hat, so fügt man nochmals 0.5 g chlorsaures Kali hinzu und nimmt die Schale alsdann von dem Wasserbade. Nach völligem Erkalten bringt man ihren Inhalt auf ein Filter, läßt die Flüssigkeit in eine Kochflasche von etwa 400 ccm völlig ablaufen und erhitzt sie auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Chlor nahezu verschwunden ist. Das Filter samt dem Rückstande, welcher sich in der Regel zeigt, wäscht man mit heißem Wasser gut aus, verdampft das Waschwasser im Wasserbade bis auf etwa 50 ccm und vereinigt diese Flüssigkeit samt einem etwa darin entstandenen Niederschlage mit dem Hauptfiltrate. Man beachte, daß die Gesamtmenge der Flüssigkeit mindestens das Sechsfache der angewendeten Salzsäure betragen muß.

Wenn z. B. 25 ccm Salzsäure verwendet wurden, so muß das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat mindestens 150, besser 200 bis 250 ccm betragen.

3. Man leitet nun durch die auf 60—80° C. erwärmte und auf dieser Temperatur erhaltene Flüssigkeit 3 Stunden lang einen langsamen Strom von reinem, gewaschenem Schwefelwasserstoffgas, läßt hierauf die Flüssigkeit unter fortwährendem Einleiten des Gases erkalten und stellt die dieselbe enthaltende Kochflasche, mit Filtrierpapier leicht bedeckt, mindestens 12 Stdn. an einen mäßig warmen Ort.

4. Ist ein Niederschlag entstanden, so ist derselbe auf ein Filter zu bringen, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser auszuwaschen und dann in noch feuchtem Zustande mit mäßig gelbem Schwefelammonium zu behandeln, welches vorher mit etwas ammoniakalischem Wasser verdünnt worden ist. In der Regel werden 4 ccm Schwefelammonium, 2 ccm Ammoniakflüssigkeit von etwa 0.96 spez. Gewicht und 15 ccm Wasser dem Zwecke entsprechen. Den bei der Behandlung mit Schwefelammonium verbleibenden Rückstand wäscht man mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus und verdampft das Filtrat und das Waschwasser in einem tiefen Porzellanschälchen von etwa 6 cm Durchmesser bei gelinder Wärme bis zur

Trockne. Das nach der Verdampfung Zurückbleibende übergießt man, unter Bedeckung der Schale mit einem Uhrglase, mit etwa 3 ccm roter, rauchender Salpetersäure und dampft dieselbe bei gelinder Wärme behutsam ab. Erhält man hierbei einen im feuchten Zustande gelb erscheinenden Rückstand, so schreitet man zu der sogleich zu beschreibenden Behandlung. Ist der Rückstand dagegen dunkel, so muß er von neuem so lange der Einwirkung von roter, rauchender Salpetersäure ausgesetzt werden, bis er im feuchten Zustande gelb erscheint.

5. Man versetzt den noch feuchten Rückstand mit fein zerriebenem, kohlensaurem Natrium, bis die Masse stark alkalisch reagiert, fügt 2 g eines Gemisches von 3 Teilen kohlensaurem mit 1 Teil salpetersaurem Natrium hinzu und mischt unter Zusatz von etwas Wasser, so daß eine gleichartige breiige Masse entsteht. Die Masse wird in dem Schälchen getrocknet und vorsichtig bis zum Sintern oder beginnenden Schmelzen erhitzt. Eine weitergehende Steigerung der Temperatur ist zu vermeiden. Man erhält so eine farblose oder weiße Masse. Sollte dies ausnahmsweise nicht der Fall sein, so fügt man noch etwas salpetersaures Natrium hinzu, bis der Zweck erreicht ist.[1]

6. Die Schmelze weicht man in gelinder Wärme mit Wasser auf und filtriert durch ein nasses Filter. Ist Zinn zugegen, so befindet sich dieses nun im Rückstande auf dem Filter in Gestalt weißen Zinnoxyds, während das Arsen als arsensaures Natrium im Filtrate enthalten ist. Wenn ein Rückstand auf dem Filter verblieben ist, so muß berücksichtigt werden, daß auch in das Filtrat kleine Mengen von Zinn übergegangen sein können. Man wäscht den Rückstand einmal mit kaltem Wasser, dann dreimal mit einer Mischung von gleichen Teilen Wasser und Alkohol aus, dampft die Waschflüssigkeit so weit ein, daß das mit dieser vereinigte Filtrat etwa 10 ccm beträgt und fügt verdünnte Salpetersäure tropfenweise hinzu, bis die Flüssigkeit eben sauer reagiert. Sollte hierbei ein geringer Niederschlag von Zinnoxydhydrat entstehen, so filtriert man denselben ab und wäscht ihn, wie oben angegeben, aus. Wegen der weiteren Behandlung zum Nachweise des Zinns vergleiche Nr. 10.

7. Zum Nachweise des Arsens wird dasselbe zunächst in arsenmolybdänsaures Ammonium übergeführt. Zu diesem Zwecke vermischt man die nach obiger Vorschrift mit Salpetersäure angesäuerte, durch Erwärmen von Kohlensäure und salpetriger Säure befreite, darauf wieder abgekühlte, klare (nötigenfalls filtrierte) Lösung, welche etwa 15 ccm betragen wird, in einem Kochfläschchen mit etwa gleichem Raumteile einer Auflösung von molybdänsaurem Ammonium in Salpetersäure[2] und läßt zunächst 3 Stunden ohne Erwärmen stehen. Enthielte nämlich die Flüssigkeit infolge mangelhaften Auswaschens des Schwefelwasserstoffniederschlages etwas Phosphorsäure, so würde sich diese als phosphormolybdänsaures Ammonium abscheiden, während bei richtiger Ausführung der Operationen ein Niederschlag nicht entsteht.

8. Die klare, bezw. filtrierte Flüssigkeit erwärmt man auf dem Wasserbade, bis sie etwa 5 Minuten lang die Temperatur des Wasserbades angenommen hat.[3] Ist Arsen vorhanden, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenmolybdänsaurem Ammonium, neben welchem sich meist auch weiße Molybdänsäure ausscheidet. Man gießt die Flüssigkeit nach einstündigem Stehen durch ein Filterchen von dem der Hauptsache nach in der kleinen Kochflasche verbleibenden Niederschlage

[1] Sollte die Schmelze trotzdem schwarz bleiben, so rührt dies in der Regel von einer geringen Menge Kupfer her, da Schwefelkupfer in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich ist. — [2] Die oben bezeichnete Flüssigkeit wird erhalten, indem man 1 Teil Molybdänsäure in 4 Teilen Ammoniak von etwa 0.96 spez. Gew. löst und die Lösung in 15 Teile Salpetersäure von 1.2 spez. Gew. gießt. Man läßt die Flüssigkeit dann einige Tage in mäßiger Wärme stehen und zieht sie, wenn nötig, klar ab. — [3] Am sichersten ist es, das Erhitzen so lange fortzusetzen, bis sich Molybdänsäure auszuscheiden beginnt.

ab, wäscht diesen zweimal mit kleinen Mengen einer Mischung von 100 Teilen Molybdänlösung, 20 Teilen Salpetersäure von 1.2 spez. Gew. und 80 Teilen Wasser aus, löst ihn dann unter Erwärmen in 2—4 ccm wäßriger Ammoniumflüssigkeit von etwa 0.96 spez. Gew., fügt etwa 4 ccm Wasser hinzu, gießt, wenn erforderlich, nochmals durch das Filterchen, setzt $^1/_4$ Raumteil Alkohol und dann 2 Tropfen Chlormagnesium-Lösung hinzu. Das Arsen scheidet sich sogleich oder beim Stehen in der Kälte als weißes, mehr oder weniger kristallinisches, arsensaures Ammonium-Magnesium ab, welches abzufiltrieren und mit einer möglichst geringen Menge einer Mischung von 1 Teil Ammoniak, 2 Teilen Wasser und 1 Teil Alkohol auszuwaschen ist.

9. Man löst alsdann den Niederschlag in einer möglichst kleinen Menge verdünnter Salpetersäure, verdampft die Lösung bis auf einen ganz kleinen Rest und bringt einen Tropfen auf ein Porzellanschälchen, einen anderen auf ein Objektglas. Zu ersterem fügt man einen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Silber, dann vom Rande aus einen Tropfen wäßriger Ammoniakflüssigkeit von 0.96 spez. Gew.; ist Arsen vorhanden, so muß sich in der Berührungszone ein rotbrauner Streifen von arsensaurem Silber bilden. Den Tropfen auf dem Objektglase macht man mit einer möglichst kleinen Menge wäßriger Ammoniakflüssigkeit alkalisch; ist Arsen vorhanden, so entsteht sogleich oder sehr bald ein Niederschlag von arsensaurem Ammonmagnesium, der, unter dem Mikroskope betrachtet, sich als aus spießigen Kriställchen bestehend erweist.

10. Zum Nachweise des Zinns ist das, oder sind die das Zinnoxyd enthaltenden Filterchen zu trocknen, in einem Porzellantiegelchen einzuäschern und demnächst zu wägen.[1] Nur wenn der Rückstand (nach Abzug der Filterasche) mehr als 2 mg beträgt, ist eine weitere Untersuchung auf Zinn vorzunehmen. In diesem Falle bringt man den Rückstand in ein Porzellanschiffchen, schiebt dieses in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase, welche vorn zu einer langen Spitze mit feiner Öffnung ausgezogen ist, und erhitzt in einem Strome reinen, trockenen Wasserstoffgases bei allmählich gesteigerter Temperatur, bis kein Wasser mehr auftritt, bis somit alles Zinnoxyd reduziert ist. Man läßt im Wasserstoffstrome erkalten, nimmt das Schiffchen aus der Röhre, neigt es ein wenig, bringt wenige Tropfen Salzsäure von 1.10—1.12 spez. Gew. in den unteren Teil desselben, schiebt es wieder in die Röhre, leitet einen langsamen Strom Wasserstoff durch dieselbe, neigt sie so, daß die Salzsäure im Schiffchen mit dem reduzierten Zinn in Berührung kommt und erhitzt ein wenig. Es löst sich dann das Zinn unter Entbindung von etwas Wasserstoff in der Salzsäure zu Zinnchlorür. Man läßt im Wasserstoffstrome erkalten, nimmt das Schiffchen aus der Röhre, bringt nötigenfalls noch einige Tropfen einer Mischung von 3 Teilen Wasser und 1 Teil Salzsäure hinzu und prüft Tropfen der erhaltenen Lösung auf Zinn mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid und Schwefelwasserstoff und zwar mit letzterem vor und nach Zusatz einer geringen Menge Bromsalzsäure oder Chlorwasser.

Bleibt beim Behandeln des Schiffcheninhaltes ein schwarzer Rückstand, der in Salzsäure unlöslich ist, so kann derselbe Antimon sein.

II. Flüssigkeiten, Fruchtgelees und dergleichen.

11. Von Flüssigkeiten, Fruchtgelees und dergl. ist eine solche Menge abzuwägen, daß die darin enthaltene Trockensubstanz etwa 20 g beträgt, also z. B. von Himbeersirup etwa 30 g, von Johannisbeergelee etwa 35 g, von Rotwein, Essig oder dergl. etwa 800—1000 g. Nur wenn solche Mengen nicht verfügbar

[1] Sollte der Rückstand infolge eines Gehaltes an Kupferoxyd schwarz sein, so erwärmt man ihn mit Salpetersäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne, setzt einen Tropfen Salpetersäure und etwas Wasser zu, filtriert, wäscht aus, glüht und wägt es dann.

gemacht werden können, darf die Prüfung auch an einer geringeren Menge vorgenommen werden.

12. Fruchtsäfte, Gelees und dergl. werden genau nach Abschnitt I mit Salzsäure, chlorsaurem Kalium etc. behandelt; dünne, nicht sauer reagierende Flüssigkeiten konzentriert man durch Abdampfen bis auf einen kleinen Rest und behandelt diesen nach Abschnitt I mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium etc.; dünne, sauer reagierende Flüssigkeiten aber destilliert man bis auf einen geringen Rest ab und behandelt diesen nach Abschnitt I mit Salzsäure, chlorsaurem Kalium etc. In das Destillat leitet man nach Zusatz von etwas Salzsäure ebenfalls Schwefelwasserstoff und vereinigt einen etwa entstehenden Niederschlag mit dem nach Nr. 3 zu erhaltenden.

Siehe auch: J. Mayrhofer, Üb. d. Nachweis von Arsen und Zinn bei Konditorwaren und Gebrauchsgegenständen. Ber. üb. d. 7. Vers. d. fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chemie in Speier 1888, 141.

3. **Nachweis von Teerfarbstoffen.**

Dieselben werden mit einem geeigneten Lösungsmittel (Amylalkohol, Äther, 50 proz. Alkohol) ausgezogen, auf Wolle etc. fixiert und durch Spezialreaktionen charakterisiert. Vergl. auch bei „Wein".

Prüfung auf Dinitrokresolkalium.[1] Man zieht den Farbstoff mit Alkohol aus, verdunstet diesen und erwärmt den Rückstand mit einigen Kubikzentimetern 10 proz. reiner Salzsäure. Dinitrokresolkali entfärbt sich nach einigen Minuten, Pikrinsäure sofort. Versetzt man dann die erkaltete Flüssigkeit mit etwas metallischem Zink, so erscheint dieselbe nach etwa 2 Stunden hell blutrot, wenn Dinitrokresolkali, schön blau, wenn Pikrinsäure zugegen war.

Prüfung auf Pikrinsäure. Der alkoholische Auszug schmeckt bei Anwesenheit von Pikrinsäure stark bitter. Seide und Wolle werden durch Pikrinsäure schön gelb gefärbt. Mit Kaliumhydroxyd und Cyankalium gibt Pikrinsäure eine blutrote Färbung (Isopurpursäure); auch auf Zusatz von Traubenzucker und Alkohol tritt eine rote Färbung auf.

4. **Nachweis künstlicher Süßstoffe.**

Siehe den Abschnitt „Künstliche Süßstoffe".

5. Die **Untersuchung der Umhüllungen** etc. auf gesundheitsschädliche Metalle, Mineral- und Teerfarben geschieht in ähnlicher Weise wie die der Zuckerwaren selbst.

6. **Trennung der einzelnen Zuckerarten, der löslichen Kohlehydrate voneinander.**[2]

Da die folgenden Methoden keine genauen, sondern nur annähernd richtige Resultate liefern, — exakte Methoden zur Trennung der einzelnen Zuckerarten voneinander und von den Dextrinen fehlen — ist eine gleichmäßige Ausführung der hier aufgeführten Verfahren wünschenswert, um Ergebnisse zu gewinnen, die unter sich vergleichbar sind.

---

[1] Nach d. Vereinb. — [2] Nach d. Vereinb. I, 8.

a) Trennung der Dextrine[1] von den Zuckerarten. Ein etwa 2.5 g Trockensubstanz entsprechender Teil einer auf Dextrine und Zucker zu prüfenden Flüssigkeit bezw. ein aliquoter Teil (etwa 200 ccm) des wäßrigen Auszuges fester Stoffe, welcher die Gesamtmenge der wasserlöslichen Kohlenhydrate enthält, wird, nachdem etwa vorhandene freie Säuren vorher mit Natriumkarbonat neutralisiert sind, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft, der Sirup in 10—20 ccm warmen Wassers gelöst und die Lösung unter fortwährendem Umrühren allmählich mit 100 bezw. 200 ccm Alkohol von 95 Vol.-Proz. versetzt. Nachdem sich der entstandene Niederschlag, welcher die Dextrine enthält, abgesetzt hat, filtriert man die fast klare alkoholische Lösung in eine Porzellanschale ab und wäscht den Rückstand in der ersten Schale unter Reiben mit einem Pistill mehrmals mit kleinen Mengen Alkohol (1 Vol. Wasser + 10 Vol. 95 proz. Alkohol) aus. Der Rückstand der Alkoholfällung wird in Wasser gelöst, eingedampft, abermals in 10 ccm Wasser gelöst und in derselben Weise nochmals mit Alkohol behandelt.

Es empfiehlt sich, die erste alkoholische Lösung nochmals von Alkohol zu befreien, den Rückstand in 10 ccm Wasser zu lösen und wie vorhin nochmals mit Alkohol zu fällen.

Die vereinigten alkoholischen Filtrate, welche die Zuckerarten enthalten, werden durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade von Alkohol befreit und zur Bestimmung und Trennung der Zuckerarten auf ein bestimmtes Volum gebracht.

Der Rückstand der Alkoholfällung auf dem Filter und in den Schalen enthält die Dextrine; man löst denselben in heißem Wasser und bestimmt die Dextrine nach Inversion in Dextrose. Vergl. S. 107.

b) Bestimmung des Invertzuckers und Rohrzuckers nebeneinander. Wenn Zuckerlösungen neben Invertzucker Rohrzucker enthalten und dies Gemisch mit überschüssiger Fehlingscher Lösung erhitzt wird, so wird bedeutend mehr Kupferlösung reduziert, als wenn nur Lösungen von Invertzucker auf überschüssige Fehlingsche Lösung einwirken.

α) Bestimmung des Invertzuckers.

Wenn daher in solchen Fällen der Invertzucker nach E. Meißl gewichtsanalytisch durch Kochen mit überschüssiger Kupferlösung bestimmt werden soll, so muß man Korrektionen anbringen, welche je nach dem Verhältnisse von Invertzucker zu Rohrzucker verschieden sind; doch sind die Reduktionsverhältnisse nur stark abweichend, wenn auf 10 T. Invertzucker mehr als 90 T. Rohrzucker vorhanden sind. Man erfährt dieselben aus den von E. Wein bearbeiteten Tabellen zur quan-

[1] „Dextrine" nennt man die in kaltem Wasser löslichen, in ca. 90 proz. Alkohol aber unlöslichen Kohlenhydrate, welche nach der Inversion mit Salzsäure reduzierende Zuckerarten liefern.

titativen Bestimmung der Zuckerarten, Stuttgart 1888, 17—30. Siehe am Ende dieses Buches.

Wenn man jedoch bei dem Vorhandensein von Rohrzucker den Invertzucker maßanalytisch nach Fr. Soxhlet bestimmt, also einen Überschuß von Kupferlösung vermeidet, so wirkt der Rohrzucker nicht vermehrend auf die Reduktion der Kupferlösung. Die Resultate der maßanalytischen Bestimmung des Invertzuckers sind daher auch bei der Gegenwart von Rohrzucker ebenso verwendbar wie bei der Abwesenheit desselben.

Maßanalytische Zuckerbestimmung nach Soxhlet.

Man bringt in einer tiefen Porzellanschale 25 ccm Kupfersulfatlösung und 25 ccm Seignettesalzlösung[1] zum Sieden und läßt aus einer Bürette so viel Zuckerlösung hinzutropfen, bis nach einer der betreffenden Zuckerart entsprechenden Kochdauer (für Dextrose, Lävulose und Invertzucker 2 Min., für Maltose 4, für Milchzucker 6 Min.) die Lösung nicht mehr blau ist. Auf diese Weise wird ungefähr festgestellt, wie viel Kubikzentimeter Zuckerlösung 50 ccm Fehlingscher Lösung entsprechen, bezw. wie viel Prozent die betreffende Zuckerlösung enthält. Durch Verdünnen oder Eindampfen macht man dann die Lösung ungefähr 1 proz.

Es seien z. B. von einer Zuckerlösung (10 : 250) 8.5 ccm zur völligen Zersetzung von 50 ccm Fehlingscher Lösung = 23.75 ccm (s. unten!) 1 proz. Traubenzuckerlösung verbraucht worden; es sind also 8.5 ccm der Lösung auf 23.75 ccm zu verdünnen, um eine Lösung von ca. 1 % Traubenzuckergehalt zu bekommen.

Sodann erhitzt man wieder 50 ccm Fehlingscher Lösung zum Sieden und setzt aus einer Bürette von der ca. 1 proz. Zuckerlösung so viel zu, als der Menge entspricht, die beim Vorversuche 50 ccm Fehlingscher Lösung völlig reduziert hatte. Man kocht so lange, als es für die betreffende Zuckerart notwendig ist und gibt dann die ganze Flüssigkeit auf ein dichtes Faltenfilter. Das Filtrat darf nicht mehr blau oder grün gefärbt sein; ist es gelb, so prüft man eine Probe nach Ansäuern mit Essigsäure durch Zusatz von Ferrocyankalilösung auf Kupfergehalt (Rotfärbung von Ferrocyankupfer, $FeCy_2 + 2\,CuCy_2$).

Ist das Filtrat so stark gefärbt, daß die Reaktion mit Ferrocyankali nicht deutlich sichtbar ist, so versetzt man dasselbe mit einigen Tropfen Zuckerlösung, kocht 1 Minute und läßt 3—4 Min. stehen. Gießt man dann vorsichtig ab, so lassen sich Spuren von rotem Kupferoxydul entweder so erkennen oder indem man mit einem Stückchen Filtrierpapier über den Boden der Schale wischt.

War im Filtrat noch Kupfer nachzuweisen, so gibt man bei einem neuen Titrationsversuch etwas mehr Zuckerlösung, im entgegengesetzten Falle etwas weniger Zuckerlösung zu der Fehlingschen Lösung und wiederholt diese Versuche so lange, bis von zwei aufeinander folgenden Titrationen die eine noch eine Spur Kupfer im Filtrate zeigt, während die folgende mit einer um 0.1 ccm vermehrten Menge Zuckerlösung ausgeführte Titration eine vollständige Reduktion der Kupferlösung ergibt. Die richtige, 50 ccm Fehlingscher Lösung genau reduzierende Menge Zuckerlösung liegt in der Mitte.

Aus der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter Zuckerlösung berechnet man den Zuckergehalt unter Berücksichtigung der von Soxhlet für die verschiedenen Zuckerarten ermittelten Reduktionsverhältnisse, nach denen in ca. 1 proz. Lösungen 50 ccm Fehlingscher Lösung entsprechen

= 0.2375 g Traubenzucker, Dextrose,
= 0.2572 g Lävulose,
= 0.2470 g Invertzucker,
= 0.3890 g Maltose,
= 0.3380 g kristall. Milchzucker.

[1] Die Darstellung dieser Lösungen siehe am Ende dieses Buches bei den Tabellen zur Zuckerbestimmung.

Ist der Zuckergehalt der Flüssigkeit annähernd bekannt, so kann man sich auch des Reischauerschen Titrationsverfahrens bedienen. Näheres siehe: J. König, Die Unters. landw. u. gewerbl. wichtiger Stoffe. Berlin 1891, 228.

β) Bestimmung des Rohrzuckers.

Den neben dem Invertzucker vorhandenen Rohrzucker bestimmt man, indem man einen andern Teil der Zuckerlösung invertiert und nun die Summe des ursprünglich vorhandenen und des neugebildeten Invertzuckers bestimmt und hiervon den vor der Inversion vorhandenen Invertzucker abzieht. Der Rest mit 0.95 multipliziert gibt die Menge des neben dem Invertzucker vorhandenen Rohrzuckers. Vergl. S. 107.

Die Bestimmung des Rohrzuckers neben Invertzucker kann auch durch Polarisation der zuckerhaltigen Lösung vor und nach der Inversion nach dem Vorschlage von Clerget[1] ausgeführt werden.

c) Bestimmung des Invertzuckers neben Dextrose bezw. anderer Zuckerarten nebeneinander.

Um zwei Zuckerarten nebeneinander zu bestimmen oder die Identität einer Zuckerart mit einer bekannten festzustellen, bedient man sich der Eigenschaft der Zuckerarten, Fehlingsche Kupferlösung und Sachssesche Quecksilberlösung in verschiedenen, aber unter gleichen Arbeitsbedingungen konstanten Verhältnissen zu reduzieren. Die Ausführung der Zuckerbestimmung mittels Fehlingscher Kupfer- und Sachssescher Quecksilberlösung[2] geschieht auf maßanalytischem Wege. Man nimmt einerseits 100 ccm Fehlingscher, andererseits 100 ccm Sachssescher Lösung und läßt so viel der 1 proz. Zuckerlösung zufließen, bis alles Kupfer bezw. Quecksilber reduziert ist.

Für die Berechnung der Menge der vorhandenen Zuckerarten hat Fr. Soxhlet gefunden, daß je 1 g der verschiedenen Zuckerarten in 1 proz. Lösungen folgende Mengen Fehlingscher und Sachssescher Lösungen reduziert, bezw. daß 100 ccm der letzteren (unverdünnt) durch nachstehende Zuckermengen in 1 proz. Lösungen reduziert werden.

	1 g Zucker in 1 proz. Lösung reduziert		100 ccm der Lösungen von Fehling | Sachsse werden reduziert in 1 proz. Lösung durch	
	Fehling	Sachsse		
	ccm	ccm	mg	mg
Traubenzucker, Dextrose	210.4	302.5	475.3	330.5
Invertzucker	202.4	376.0	494.1	266.0
Lävulose	194.4	449.5	514.4	222.5
Milchzucker	148.0	214.5	675.7	466.0
Desgl. (nach d. Inversion)	202.4	257.7	494.1	388.0
Galaktose	196.0	226.0	510.2	442.0
Maltose	128.4	197.6	778.8	506.0

[1] Berl. Ber. 1888. **21,** 191; Ztschr. anal. Chem. 1889. **28,** 203; Ausführungsbest. z. Zuckersteuergesetz. v. Buchka l. c. 126. — [2] Sachssesche Quecksilberlösung: 18 g reines, trocknes Jodquecksilber (erhalten durch Fällung von

Wenn man Zuckerlösungen von 1 % Gehalt an zwei verschiedenen Zuckerarten, z. B. an Dextrose (durch Inversion von Dextrin erhalten) und an Invertzucker (durch Inversion von Rohrzucker erhalten) einerseits mit Fehlingscher Kupferlösung, andererseits mit Sachssescher Quecksilberlösung wie oben angegeben titriert, so berechnet sich der Gehalt an Dextrose (Traubenzucker) und Invertzucker aus den beiden Gleichungen:

$$a\,x + b\,y = F$$
$$c\,x + d\,y = S,$$

worin bedeuten:

- a Die Anzahl Kubikzentimeter Fehlingscher Lösung, welche durch 1 g Dextrose (Traubenzucker) reduziert werden,
- b die Anzahl Kubikzentimeter Fehlingscher Lösung, welche durch 1 g Invertzucker reduziert werden,
- c die Anzahl Kubikzentimeter Sachssescher Lösung, welche durch 1 g Dextrose reduziert werden,
- d die Anzahl Kubikzentimeter Sachssescher Lösung, welche durch 1 g Invertzucker reduziert werden,
- F die Anzahl der für 1 Vol. der Zuckerlösung (etwa 100 ccm) verbrauchten Kubikzentimeter Fehlingscher Lösung,
- S die Anzahl der für 1 Vol. der Zuckerlösung (etwa 100 ccm) verbrauchten Kubikzentimeter Sachsescher Lösung,
- x die Menge der gesuchten Dextrose in Gramm, enthalten in 1 Vol. der Zuckerlösung,
- y die Menge des gesuchten Invertzuckers in Gramm, enthalten in 1 Vol. der Zuckerlösung.

Handelt es sich also um die Bestimmung von Dextrose und Invertzucker nebeneinander, so würden die obigen Formeln lauten:

$$210.4\,x + 202.4\,y = F$$
$$302.5\,x + 376.0\,y = S.$$

Hieraus berechnet man die vorhandenen Dextrose- und Invertzuckermengen in bekannter Weise.

Statt dieses Verfahrens kann man sich auch des Verfahrens von Kjeldahl bedienen, welches darauf beruht, daß man zunächst das Reduktionsvermögen gegen eine geringe Menge (etwa 15 ccm) Fehlingsche Lösung feststellt und dann unter Anwendung einer vielfachen (n) Menge Zuckerlösung eine Bestimmung unter Benutzung von 50 oder 100 ccm

Sublimatlösung mit Jodkalium, Auswaschen und Trocknen des Niederschlages bei 100°) werden mit Hilfe von 25 g Jodkalium in Wasser gelöst, dann 80 g in Wasser gelöstes Kalihydrat hinzugefügt und auf 1 Liter gebracht. Die Lösung enthält 7.9295 g Hg i. Lit. — Zur Erkennung der Endreaktion (bei dem Titrieren) dient eine alkalische Zinnoxydullösung, welche durch Übersättigen einer Lösung von käuflichem Zinnchlorür mit Ätzkali bereitet wird. Man verfolgt das Fortschreiten der Reduktion an einigen Tropfen, die man aus der Flüssigkeit hebt und mit der Zinnlösung versetzt (schwarze Fällung; braune Flüssigkeit; unveränderte Flüssigkeit, wenn alles Quecksilber gefällt ist).

Fehlingscher Lösung ausführt. Siehe Ztschr. f. analyt. Chem. 1896. **35**, 345. 347.

d) Bestimmung der Dextrose und Lävulose durch Reduktion und Polarisation.

Nach A. Halenke und W. Möslinger[1] wird ein abgemessener Teil der Zuckerlösung mit geeigneten Klärmitteln (Bleiessig etc.) geklärt und das Filtrat unter Berücksichtigung der Verdünnung durch das Klärmittel bei 15° C. polarisiert.

In einem anderen Teile des Filtrates bestimmt man nach Entfernung der störenden Bestandteile von dem Klärmittel — also bei Anwendung von Bleiessig durch Zusatz einer überschüssigen Menge Natriumsulfat (etwa 5 ccm gesättigte Lösung auf 20 ccm Zuckerlösung) und nach Zusatz von Alkali bis zur deutlich alkalischen Reaktion — den Gesamtzucker als Invertzucker nach Meißl.

Da nach den Untersuchungen von O. Gubbe[2] und H. Ost[3] der spezifische Drehungswinkel ($\alpha\ D$) bei 15° C. in ungefähr 10proz. Lösung für Dextrose = 52.5°, für Lävulose = − 95.5° ist, so berechnet sich, wenn für 100 ccm Zuckerlösung: D = Dextrose, L = Lävulose, s = Gesamtzucker, α = Drehungsgrade einschließlich Vorzeichen bei 15° C. und im 100 mm-Rohr bedeutet, nach der Gleichung[4]

$$(\alpha) = -0.955\,L + 0.525\,D$$

oder weil $D = s - L$ und $L = s - D$ ist

und

$$L = \frac{0.525\,s - (\alpha)}{1.48}$$

$$D = \frac{0.955\,s + (\alpha)}{1.48} \text{ oder } D = s - L.$$

Wenn man nach dem Vorschlage von W. Fresenius mit einer Polarisationstemperatur von 20° C. arbeitet, so ändert sich unter Berücksichtigung der Drehungsänderung mit steigender Temperatur die obige Formel für die Berechnung der Lävulose in:

und

$$L = \frac{0.525\,s - (\alpha)}{1.455}\ ^{5}$$

$$D = \frac{0.930 + (\alpha)}{1.455}\ ^{5} \text{ oder } D = s - L.$$

Die Methode geht von der Voraussetzung aus, daß der Gesamtzucker bekannt ist, was aber nicht zutrifft, weil von vornherein nicht feststeht,

[1] Ztschr. analyt. Chem. 1895. **34**, 263. — [2] Berl. Ber. 1885. **18**, 2207. — [3] Das. 1891. **24**, 1636. — [4] Wenn (α) wie in den meisten Fällen negativ ist (Linksdrehung), so wird in der ersten Gleichung für Berechnung der Lävulose $L = -(-\alpha) = +\alpha$, d. h. man muß zu dem Produkte 0.525 s die Linksgrade hinzu addieren, in der letzten Gleichung für Berechnung von D dagegen von dem Produkte 0.955 s abziehen, weil $+(-\alpha) = -\alpha$ ist. Ist α dagegen positiv (Rechtsdrehung), so müssen umgekehrt für die Berechnung von L die Drehungsgrade abgezogen werden, weil $-(+\alpha) = -\alpha$ ist, für Berechnung von D dagegen hinzuaddiert werden. — [5] Vergl. Anm. 4.

in welchem Verhältnisse Dextrose und Lävulose vorhanden sind, beide aber, wie vorhin gezeigt ist, Fehlingsche Lösung in verschiedenem Grade reduzieren.

Wenn aber der Gesamtzucker als Invertzucker berechnet wird und die Mengen Dextrose und Lävulose nicht sehr weit voneinander abweichen, so ist der Fehler meist nicht groß und kann das schnell auszuführende Verfahren zur annähernden Ermittelung dienen, während die vorhin erwähnten Titrationsverfahren sicherere Resultate liefern können.

e) Bestimmung der Raffinose neben Rohrzucker.

Siehe unter „Zucker" S. 302.

f) Bestimmung von Rohrzucker, Dextrose, Lävulose, Maltose, Isomaltose und Dextrin nebeneinander.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit obiger Zuckerarten und des Dextrins bestimmt man:

a) das Reduktionsvermögen für Fehlingsche Lösung

α) in der Lösung direkt,

β) nach der Inversion mit Invertin bei 50—55° C,

γ) in dem Gärrückstande nach dem Vergären mit einer geeigneten, d. h. Maltose nicht vergärenden, reingezüchteten Weinhefe direkt,

δ) in dem nach γ erhaltenen Gärrückstande nach der Inversion mit Salzsäure nach Sachsse mit 1, 2 und 3 Stdn. Kochdauer;

b) die Dextrine durch Alkoholfällung in der ursprünglichen Lösung.

Aus diesen Bestimmungen ergibt sich:

1. der Rohrzucker aus der Differenz von α und β,
2. die Summe von Dextrose und Lävulose aus der Differenz von α und γ,
3. die Summe von Maltose und Isomaltose aus der Differenz von δ und b,
4. der Gehalt an Dextrinen aus b.

Sind einzelne der angeführten Zuckerarten nicht zugegen, so können unter Umständen Vereinfachungen eintreten.

Aus dieser Übersicht ergibt sich keine Trennung von Maltose und Isomaltose und keine solche von Dextrose und Invertzucker; auch ist keine Rücksicht genommen auf den Einfluß, den die Gegenwart von Rohrzucker auf das Reduktionsvermögen anderer Zuckerarten ausübt.

Eine wertvolle Ergänzung der gewichtsanalytischen Bestimmungen ergibt sich unter Umständen durch Heranziehung der polaristrobometrischen Zuckerbestimmung in den verschiedenen, im obigen Gange in Betracht kommenden Flüssigkeiten.

Wenn demnach die Werte auch nur annähernde sind, so ist doch in allen Fällen, in welchen Malzextrakt oder Stärkezuckersirup, bezw.

Most- und Süßweine in Frage kommen, ein Bedürfnis für eine solche Trennung der Zuckerarten vorhanden, und für die meisten Fragen genügt die nach vorstehendem Verfahren zu erzielende Genauigkeit.

Beurteilung von Zuckerwaren.

1. Die Zuckerwaren sollen nicht durch mineralische Zusätze beschwert sein.

2. Sie sollen frei sein von gesundheitsschädlichen Metallverbindungen, von gesundheitsschädlichen anorganischen wie organischen Farbstoffen und sollen auch nicht mit gesundheitsschädlichen, gifthaltigen Umhüllungen versehen sein. Reichsgesetz vom 5. Juli 1887.

3. Zuckerwaren sollen frei sein von künstlichen Süßstoffen. Gesetz vom 7. Juli 1902.

4. Verdorbene (mit Insekten etc. behaftete, Ekel erregende etc.) in Zersetzung übergegangene Zuckerwaren sind zu beanstanden.

Zusatz.

1. Maßanalytische Zuckerbestimmung nach K. B. Lehmann.[1]

Prinzip: Bestimmung des Kupfers in einem bestimmten Volumen Fehlingscher Lösung vor und Bestimmung des Kupfers in einem gleichgroßen Volumen Fehlingscher Lösung nach erfolgter Reduktion auf jodometrischem Wege nach der jodometrischen Kupferbestimmungsmethode von de Haën.[2]

60 ccm Fehlingscher Lösung von genau bekanntem Kupfergehalt werden mit 60 ccm Wasser (wie bei der Bestimmung der Dextrose nach Allihn) und 25 ccm der zuckerhaltigen Lösung 2 Min. gekocht. Nach dem Kochen filtriert man durch ein doppeltes Filter und bringt das Filtrat durch Auswaschen auf 250 ccm (oder man gibt in einen 250 ccm-Zylinder und läßt absitzen. Wiederauflösung des Kupferoxyduls! ?). Man pipettiert nun 50 ccm der Lösung ab, setzt konz. Schwefelsäure zu bis zur sauren Reaktion und 2—3 g Jodkalium, schüttelt um und bestimmt nach etwa 5 Min. das freigewordene Jod durch Titration mit $^1/_{20}$ Norm.-Natriumhyposulfitlösung (Stärkelösung als Indikator). Die blaue Farbe darf innerhalb 5 Min. nicht wieder erscheinen. 1 ccm $^1/_{20}$ N-Natriumhyposulfitlösung = 3.15 mg Kupfer (Cu).

Auf gleiche Weise bestimmt man ein für allemal den Kupfergehalt der in Anwendung kommenden Fehlingschen Lösung; man hat dann nur den Kupfergehalt des jeweiligen Filtrates abzuziehen, um die Menge des durch den Zucker ausgefällten Kupfers zu erfahren, dessen entsprechende Zuckermenge man aus den Tabellen abliest.

Siehe auch E. Riegler, Ztschr. anal. Chem. 1898. **37**, 22. — Maquenne, Chem.-Ztg. 1898. **22**, 563. — N. Schoorl, Ztschr. angew. Chem. 1899, 633. —

[1] Arch. f. Hyg. 1898. **30**, 274. — [2] Ann. d. Chem. u. Pharm. 1854. **91**, 237; Fresenius, quantitative Analyse Bd. I, 335. —

H. Barth, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1899. **37**, 290; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 174 (Änderungen der Lehmannschen Methode).

2. Die Kjeldahlsche Zuckerbestimmung.[1]

Die Kjeldahlsche Modifikation der Allihn-Meißlschen Methode sucht den Einfluß der Luft auf die Abscheidungen des Kupferoxyduls während des Kochens zu beseitigen, indem das Kochen der gemischten Lösungen in einem Erlenmeyerschen Kolben im Wasserstoffstrome und zwar 20 Min. lang vorgenommen wird. Die so gewonnenen Kupferwerte stimmen nicht mit der nach der Allihn-Meißlschen Methode gewonnenen, sondern sind einer von Kjeldahl besonders entworfenen Tabelle zu entnehmen.

Vergl. Bruhns, Ztschr. anal. Chem. 1899. **38**, 73. — R. Woy, Ztschr. öff. Chem. 1897. **3**, 445; 1900. **6**, 514. —

Ausführung. Erforderliche Lösungen:

a) Kupferlösung: 69.278 g kristallisiertes Kupfersulfat werden zu einem Liter gelöst.

b) Natronlauge: 130 g reines, kohlensäurefreies Natronhydrat, dessen Gehalt an NaOH durch Titration festzustellen ist, werden zum Liter gelöst.

c) Seignettesalz: Dies wird gepulvert aufgehoben und für jede Bestimmung besonders abgewogen.

Von den Reagentien sind zu nehmen:

für ccm Fehling	= g Seignettesalz	ccm NaOH	ccm Kupferlösung
15	= 2.6	7.5	7.5
30	= 5.2	15.0	15.0
50	= 8.65	25.0	25.0

Die für alle reduzierenden Zuckerarten gültige Fällungsvorschrift nach Kjeldahl ist:

Man löst in einem Erlenmeyerschen Kölbchen von etwa 150 ccm Inhalt das Seignettesalz in der Natronlauge, gibt die Kupfersulfatlösung und die zu fällende, entsprechend verdünnte Zuckerlösung hinzu und füllt zu 100 ccm mit Wasser auf. Das Kölbchen wird in ein kochendes Wasserbad gestellt und genau **20** Min. erhitzt, das ausgeschiedene Kupferoxydul dann sofort abfiltriert.

Während des Erhitzens wird zur Abhaltung des Luftsauerstoffes ein Wasserstoff- oder Leuchtgasstrom durch die Flüssigkeit geleitet. (Doppelt durchbohrter Kork etc.)

Die Kupferwerte werden der von Kjeldahl für die Wägungsform Cu oder der von R. Woy auch für die Wägungsform CuO entworfenen Tabelle (Ztschr. öffentl. Chem. 1897. **3**, 445) entnommen.

---

[1] Middelelser fra Carlsberg Laboratoriet. **4**, 1; Ztschr. analyt. Chem. 1896. **35**, 344.

Weil die Methode Kjeldahls nur für die reduzierenden Zucker gilt, hat H. Jessen-Hansen[1] die Arbeitsmethode Kjeldahls für die Bestimmung von Invertzucker neben Rohrzucker dahin abgeändert, daß in einem 150 ccm fassenden Kolben 10.4 g Seignettesalz (also die doppelte Menge) in 15 ccm Natronlauge und 15 ccm Kupferlösung gelöst, die zu fällende Zuckerlösung zugegeben und zu 100 ccm aufgefüllt wird. Der Kolben wird in ein andauernd kochendes Wasserbad gestellt und unter Durchleiten von Wasserstoff- oder Leuchtgas genau **5** Min. hier belassen, der Niederschlag dann sofort abfiltriert etc.

Vergl. Ztschr. öff. Chem. 1900. **6**, 518. 519 (hier auch die von R. Woy berechneten Tafeln).

3. **Wägungsform** des nach Allihn-Meißl oder Kjeldahl gefällten Kupferoxyduls (Cu_2O).

K. Farnsteiner (Forschungsber. 1895. **2**, 235) führt das Oxydul im Allihnschen Röhrchen durch Erhitzen im Luftstrom (Verbindung des ausgezogenen Endes des Röhrchens mit der Saugpumpe) in Oxyd über. A. Menzel, K. Komers, E. Petziwal, K. Hefelmann (Hilgers Vierteljahrsschrift 1895. **10**, 540) empfehlen zu gleichem Zwecke die Benutzung des Goochschen Tiegels. G. Bruhns (Ztschr. öff. Chem. 1873. **3**, 573) sowie Andrlik und Hranicka (Vereinszeitschrift 1897, 1077) reduzieren das im Tiegel geglühte Kupferoxyd mittels Dämpfen von Methyl- oder Äthylalkohol.

Auch Verf. zieht es vor, kleine Mengen durch das Asbeströhrchen abfiltriertes Oxydul nach dem Auswaschen sofort in rauchender Salpetersäure zu lösen, die Lösung im Porzellantiegel einzudampfen und das Kupfer als Oxyd zu wiegen.

14. Pflanzenfette, Speiseöle.

Literatur: Analyse der Fette und Wachsarten. Von R. Benedikt; 3. Aufl. von F. Ulzer, Berlin 1897. — C. Schädler, Die Technologie der Fette und Öle des Pflanzen- und Tierreiches. Leipzig 1892. — G. de Negri und G. Fabris, Die Öle. Rom 1891 und 1893. Nach dem ital. Original bearbeitet von D. Holde, Ztschr. analyt. Chem. 1894. **33**, 547.

1. **Olivenöl**, Bauмöl, Oleum Olivarum.

Das Olivenöl wird aus dem Fruchtfleische des Ölbaumes (Olea europaea) gewonnen. Als Speiseöle werden nur die feinsten Sorten (Jungfernöl, Provencer- und Aixeröl) verwendet; diese Öle sind farblos bis goldgelb, (je nach der Reife der Oliven, der Art des Einsammelns etc.).

Spezifisches Gewicht, Verseifungszahl, Jodzahl etc. des Olivenöls siehe Tabelle S. 340/341.

Verfälschungen des Olivenöls kommen vor mit Sesamöl, Rüböl, Kottonöl und Arachisöl, seltener mit trocknenden Ölen (Mohnöl, Leinöl). Im Handel kommen unter dem Namen „Malagaöl" mit Grünspan gefärbte Olivenöle vor (Cailletet[2]).

[1] Meddelelser for Carlsberg Laboratoriet. 1899; Ztschr. ges. Brauw. 1899. **22**, 476; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 175. — [2] Ztschr. anal. Chem. 1879. **18**, 628.

Nachweis von Verfälschungen.

Ist das spezifische Gewicht eines hellen Olivenöles höher als 0.917, so ist Verfälschung mit Sesam-, Kotton- oder Mohnöl wahrscheinlich. Die zur Fälschung gebrauchten Öle haben alle eine höhere Jodzahl als das Olivenöl.

Die Refraktometeranzeige (Zeiß Refraktometer) bei 25° C. ist bei Olivenöl niedriger, als bei den anderen als Fälschungsmaterial dienenden fetten Ölen.

Die Bestimmung der Jodzahl ist als die zuverlässigste und genaueste Methode zur Erkennung der hier in Betracht kommenden Fälschungsmittel anzusprechen; fast alle zur Verfälschung des Olivenöles dienenden Öle besitzen eine höhere Jodzahl wie das Olivenöl, dessen Jodzahl zwischen 78.5 und 88.0 liegt. Die Art des als Fälschungsmaterial dienenden Öles wird sodann aus den für die einzelnen Öle charakteristischen, meist Farbenreaktionen erkannt.

a) Rübölzusatz wird erkannt an der Jodzahl, dem Schmelz- und Erstarrungspunkt der Fettsäuren, der niederen Verseifungszahl.

b) Sesamöl wird erkannt durch das spezifische Gewicht, die Jodzahl, die Baudouinsche Probe in der veränderten Form von V. Villavechia und G. Fabris[1], welche den Zucker durch Furfurol (2 g auf 100 ccm Alkohol) ersetzen: 0.1 ccm der 2 proz. Furfurollösung werden in eine Eprouvette gebracht, 10 ccm des zu prüfenden Öles und dann 10 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 zugefügt, eine halbe Minute lang tüchtig geschüttelt und absitzen gelassen. Bei Anwesenheit von selbst weniger als 1 % Sesamöl ist die am Boden sich abscheidende Salzsäure deutlich karmoisinrot, anderenfalls farblos oder höchstens schmutzig gelb.

Sesamöl wird auch erkannt durch die Probe nach Crace-Calvert: Schüttelt man mit Sesamöl gefälschtes Olivenöl mit $^1/_5$ seines Volumens Salpeterschwefelsäure (gleiche Volumina Schwefelsäure von 1.845 spez. Gew. und Salpetersäure von 1.33 spez. Gew.), so tritt Grünfärbung ein.

c) Kottonöl: Spezifisches Gewicht, Schmelzpunkt der freien Fettsäuren und deren Löslichkeitsverhältnisse, Jodzahl, das Verhalten bei der Probe nach Livache[2] (Aufnahmevermögen für Sauerstoff): Man fällt ein Bleisalz mit Zink, wäscht den Niederschlag rasch mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Äther aus und trocknet denselben im Vakuum. Von dem so hergestellten Bleipulver breitet man etwa 1 g auf einem größeren Uhrglase aus, läßt nun 0.6—0.8 g Öl aus einer Pipette so auftropfen, daß jeder Tropfen für sich allein bleibt, wiegt und stellt bei mittlerer Temperatur in einem sehr hellen Raume auf. Bei trocknenden Ölen (Leinöl, Mohnöl, Hanföl, Nußöl, Sonnenblumenöl) beginnt die Gewichtszunahme meist nach ca. 18 Stunden und ist in drei Tagen beendet, bei

[1] Ztschr. f. angew. Chem. 1893, 509; vergl. R. Benedikt-Ulzer l. c. 474. — [2] Moniteur scientif. 1885; Benedikt l. c. 387.

nicht trocknenden Ölen (Olivenöl, Rüböle, Kottonöl, Sesamöl, Arachisöl etc.) beginnt sie meist erst nach 4—5 Tagen; — die Salpetersäureprobe: Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.37 mit dem gleichen Volum Öl geschüttelt, bringt in kottonölhaltigen Gemischen kaffeebraune Färbung hervor; — die Halphensche, die Bechische, Labiches und Welmannsche Probe und die Reaktion auf Phytosterin. Siehe bei „Schweinefett".

d) Arachis- oder Erdnußöl: erhöhte Jodzahl, Nachweis größerer Mengen von Arachinsäure, welche erst bei 75° C. schmilzt, nach dem von de Negri und G. Fabris[1] abgeänderten A. Renardschen Verfahren:[2]

Man verseift 10 g der Ölprobe, scheidet die Fettsäuren mit Salzsäure ab, löst sie in 50 ccm 90 proz. Alkohols und fällt in der Kälte mit Bleiacetatlösung. Nach 12 Stdn. wird dekantiert, der Rückstand mit Äther digeriert und die Flüssigkeit nach dem Absetzen des Niederschlages neuerdings dekantiert; schließlich wird filtriert und der Niederschlag auf dem Filter so lange gewaschen, bis das Filtrat nach dem Abdunsten des Äthers keinen Rückstand mehr gibt. Die Bleisalze werden im Scheidetrichter durch Schütteln mit Äther und verdünnter Salzsäure (1 : 5) zerlegt und nach dem Klarwerden des Äthers die wäßrige Schicht abgelassen. Der Äther wird dann abdestilliert und der aus den Fettsäuren bestehende Rückstand in 50 ccm 90 proz. Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten kristallisiert Arachinsäure (gemischt mit Lignocerinsäure) aus, die auf ihren Schmelzpunkt zu prüfen ist. — Spuren von Arachinsäure kommen auch im Olivenöl vor.

Nut-sweet-oil ist ein Gemenge von Oliven- und Erdnußöl.

Siehe noch J. Bellier, Nachw. u. Best. v. Arachisöl in Speiseölen. Ann. chim. anal. 1899. **4**, 4. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 726. — G. Perrin, Monit. scient. 1901. [4], **15**, 320; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 986.

e) Mohnöl: erhöhtes spezifisches Gewicht und erhöhte Jodzahl, Reaktion von Behrens: Mischt man 10 g der Probe mit 10 g Salpeterschwefelsäure (1 : 1), so färbt sich Mohnöl ziegelrot; Mohnöl gehört zu den trocknenden Ölen.

Die Prüfung von grüngefärbtem Olivenöl auf Kupfer geschieht durch Verbrennen einer größeren Menge Öl im Porzellantiegel und Untersuchung des Rückstandes in bekannter Weise. — Mit Kupfersalzen gefärbte Öle sind zu beanstanden.

Vergl. H. Fresenius und A. Schattenfroh, Nachw. u. Best. v. Metallen in fetten Ölen. Ztschr. anal. Chem. 1895. **34**, 381.

Zur Bestimmung der Ranzigkeit von Olivenöl titriert Stefano di Palma[3] die mit Wasserdampf überdestillierten flüchtigen Säuren aus 50 ccm Öl (600 ccm Destillat) mit $^1/_{10}$ Norm.-Alkali und Phenolphtalein als Indikator. Die Destillate von gutem Olivenöl gebrauchen 0.2—0.3 ccm, ranzige Öle bis zu 4 ccm $^1/_{10}$ Norm.-Alkali zur Neutralisation.

---

[1] Ztschr. anal. Chem. 1894. **33**, 553. — [2] Das. 1873. **12**, 231; Siehe auch: J. Herz, Repert. anal. Chem. 1886. **6**, 604; H. Kreis, Chem.-Ztg. 1895. **19**, 451; R. Benedikt-Ulzer l. c. 479. — [3] Boll. chim. farm. 1902, 226.

2. **Mohnöl,** Ol. Papaveris.

Dasselbe wird aus dem Samen des Mohnes, Papaver somniferum, gewonnen. Spezifisches Gewicht, Schmelz- und Erstarrungspunkt, Jodzahl etc. siehe S. 340/341. Mohnöl wird selten und dann meist mit Sesamöl verfälscht, das sich durch die erniedrigte Jodzahl und die Baudouinsche Probe erkennen läßt. — Mischt man 10 g der Probe mit 10 g Salpeterschwefelsäure (1 : 1), so färbt sich Mohnöl ziegelrot, Sesamöl grasgrün (Behrens). Vergl. bei Olivenöl b.

3. **Buchenkernöl, Bucheckernöl,** Ol. fagi silvaticae.

Dasselbe wird gewonnen aus der Frucht der Rotbuche, fagus silvatica. Spez. Gewicht etc. siehe Tabelle S. 340/341. Speise- und Brennöl.

Siehe de Negri und Fabris, Ztschr. anal. Chem. 1894. **33,** 559.

4. **Erdnußöl, Arachisöl,** Ol. Arachidis.

Dasselbe wird aus dem Samen der Erdnuß, Arachis hypogaea, gewonnen. Die erste kalte Pressung dient als Speiseöl, die zweite als Brennöl, die dritte (warme) zur Seifenfabrikation. Spezifisches Gewicht etc. siehe Tabelle S. 340/341. Es wird verfälscht mit Mohnöl (spezifisches Gewicht und Jodzahl), Sesamöl (Baudouinsche Probe) und Kottonöl (Schmelzpunkt der Fettsäuren etc.). — Siehe J. Schnell, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. **5,** 961. —

5. **Sesamöl,** Ol. Sesami.

Es wird aus dem Samen von Sesamum orientale L. und indicum L. gewonnen. Nach Bishop und Peter[1] ist es stark rechtsdrehend. Spezifisches Gewicht etc. siehe Tabelle S. 340/341.

Verfälscht wird es mit Arachisöl (Isolierung der Arachinsäure). Für Sesamöl charakteristisch sind die Reaktionen von Baudouin, Crace-Calvert u. a.

6. **Sonnenblumenöl,** Ol. Helianthi annui.

Dies wird gewonnen aus dem Samen der Sonnenblume (Helianthus annuus). Spezifisches Gewicht etc. siehe Tabelle S. 340/341. Nach Ad. Jolles und Ed. Wild[2] wird Sonnenblumenöl an Stelle von Kottonöl als Fälschungsmittel der Margarine zugesetzt. Salpetersäure vom spez. Gew. 1.37 gibt beim Schütteln mit Sonnenblumenöl keine Färbung, bei Gegenwart von Kottonöl tritt Braunfärbung auf.

7. **Baumwollsamenöl,** Kottonöl, Ol. Gossypii.

Dasselbe wird aus dem Samen der verschiedenen Arten der Baumwollenstaude (Gossypium) gewonnen. Das rohe Öl ist rubinrot bis schwarz, das gereinigte ist rötlichgelb. Mit Kalilauge behandelt werden die oberen mit der Luft in Berührung kommenden Schichten erst blau, dann violett, dann schwach gelb, die Lauge trennt sich mit dunklerer Farbe. Mit konz. Schwefelsäure wird das rohe Öl lebhaft rot gefärbt.

[1] Ztschr. f. chem. Industrie 1887, 294; Chem.-Ztg. 1887, **11,** Rep. 267. — [2] Chem.-Ztg. 1893. **17,** 879.

Das raffinierte Öl ist strohgelb, hat nußartigen Geschmack und ist wegen der Behandlung mit Alkalien meist nahezu säurefrei. Spezifisches Gewicht etc. siehe Tabelle S. 340/341.

Über die Verwendung des Kottonöls siehe Grimshaw, Ztschr. f. angew. Chem. 1889, 225.

Über die Reaktionen desselben und Nachweis (besonders in Schweinefett) siehe unter „Schweinefett".

Es wird zuweilen mit Schmierölen verfälscht.

Baumwollstearin (Kottonölmargarine) wird durch Abpressen und Abkühlen des festen Anteils des Baumwollsamenöls gewonnen, bildet ein hellgelb gefärbtes Fett von butterartiger Konsistenz und wird als Speisefett und als Zusatz zu Schweineschmalz verwendet.

Siehe noch: J. B. Weems und H. N. Grettenberg, Über einige Kottonöle. Proceedings of the Jowa Academy of Sciences 1901; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. **5**, 465. — Chem.-Ztg. 1902. **26**, 237 (Raffinieren von Baumwollsaatöl). — Chem.-Ztg. 1902. **26**, Rep. 26 (Fabrikation).

8. **Kokosöl, Kokosnußöl, Kokosbutter,** Ol. Cocois.

Das Kokosnußfett ist das Fett der Fruchtkerne (Koprah) von Cocos nucifera, der Kokospalme.

Es hat einen ungewöhnlich hohen Gehalt an Triglyzeriden der Myristinsäure und Laurinsäure, enthält ferner Palmitin[1], etwas Triolein und die Triglyzeride der Kapron-, Kapryl- und Kaprinsäure; daher seine hohe Verseifungszahl, durch welche es von allen anderen Fetten, ausgenommen vom Palmkernöl, leicht zu unterscheiden ist. Von 2 Teilen 90 proz. Alkohol wird es schon bei 60° vollkommen gelöst. Kokosfett wird zuweilen zur Fälschung von Kunstbutter benutzt.

Unter der Bezeichnung „Mannheimer Kokosbutter, feinste Pflanzenbutter, Laktine, Vegetaline, Laureol, Palmin, Kunerol" etc. kommen Speisefette im Handel vor, die ausschließlich aus Kokosbutter oder Palmkernöl bereitet sind.

Die Kokosbutter wird aus der zerkleinerten Samenschale (Koprah) entweder durch Auspressen oder durch Extraktion mit Äther, Benzin und anderen Lösungsmitteln gewonnen. Das Rohfett wird sehr leicht ranzig und ist dann ungenießbar. Um dasselbe als Nahrungsmittel verwendbar zu machen, haben Jeserich und Meinert das Fett mit überhitztem Wasserdampf behandelt und zur Verseifung etwa vorhandener freier Säuren 0.25% Magnesia zugesetzt. Das Fett wurde schließlich sorgfältig mit Wasser gewaschen.

Dieses Reinigungsverfahren scheint nach König nur wenig benutzt zu werden; dagegen wird in der Kokosnußbutterfabrik von P. Müller und Söhne in Mannheim nach einer von Dr. Schlinck in Ludwigshafen ausgearbeiteten, jedoch geheimgehaltenen Methode eine große Menge Kokosbutter hergestellt, welche fast völlig neutral ist und als Speisefett vielfach Verwendung findet. Das Fett ist fast geschmacklos oder besitzt schwachen Nußkerngeschmack, es wird weniger für sich allein, als mit anderen Speisefetten vermischt verwendet.

Nach Fresenius enthält die Mannheimer Kokosnußbutter: 0.02%

[1] Nach F. Ulzer (Chem. Rev. Fett u. Harzind. 1899. **6**, 203) ist das Vorkommen von Tripalmitin im Kokosfett zweifelhaft. —

Wasser, 99.97 % Fett und 0.001 % Salze; die Ranzigkeit betrug nach König 0.05°.

Jodzahl etc. siehe Tabelle S. 340/341.

Die Untersuchung dieses Fettes wird wie bei „Butter" ausgeführt.

Über den Nachweis von Kokosfett in Butter bezw. Margarine siehe S. 218, sowie die Arbeiten von A. Reychler, Bull. Soc. Chim. Paris 1901. [3] **25**, 142; L. Vandam, Annal. de Pharm. 1901. **7**, 195. 201 (verschiedene Löslichkeit der Fettsäuren in Alkohol von 60 Vol.-Proz.); F. Ranwez, Annal. de Pharm. 1901. **7**, 241. Referate über diese Arbeiten siehe in d. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901 u. 1902.

9. Kakaobutter, Kakaoöl.

Dieses Fett wird aus den Samen des Kakaobaumes, Theobroma Cacao gewonnen. Es ist gelblichweiß und von angenehmem Geschmack und Geruch. Neben Stearin, Palmitin und Laurin enthält es das Glyzerid der Arachinsäure, ferner Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure, keine Theobrominsäure (P. Graf[1]); der Säuregrad frischer Kakaobutter beträgt 0.6—2.5 (Verbrauch von 0.6—2.5 ccm Norm.-Alkali für 100 g). Kakaobutter ist in 90 proz. Alkohol unlöslich, löst sich aber in 5 T. kochenden absoluten Alkohols (Unterschied von Kokosbutter).

Fälschungsmittel der Kakaobutter sind: Nierenfett (Talg), Wachs, Stearinsäure, Paraffin, Kokosfett.

Nachweis der Fälschungsmittel: Die Verseifungszahl wird durch Zusätze von Wachs und Paraffin erniedrigt, durch Zusatz von Kokosfett erhöht; durch Kokosöl wird die Jodzahl erniedrigt; Stearinsäure erhöht die Säurezahl.

Weitere Proben auf Reinheit sind die Ätherprobe von Björklund[2] und die Anilinprobe von Hager.[3] (Siehe Benedikt l. c. 533 und unter „Kakao".)

Untersuchung der Speisefette und Öle.

Diese erfolgt gemäß Bundesratsbeschlusses vom 22. März 1898 nach den gleichen Grundsätzen wie die des Butterfettes und des Schweineschmalzes mit folgenden Abweichungen:

a) Bei festen Speisefetten.

„Bei der Bestimmung der Refraktometerzahl muß man sich des gewöhnlichen Thermometers bedienen.

b) Bei Ölen.

1. **Probeentnahme und Vorbereitung der Öle zur Untersuchung.**

Aus dem gut durchmischten Ölvorrate sind mindestens 100 g Öl zu entnehmen; die Ölproben sind in reinen, trockenen Glasflaschen, die mit Kork oder eingeriebenen Glasstöpseln verschließbar sind, aufzubewahren und zu versenden. Falls die Öle ungelöste Bestandteile enthalten, sind

[1] Arch. Pharm. 1888, **26**, 830. — [2] Ztschr. anal. Chem. **3**, 233; vergl. F. Filsinger, Ztschr. anal. Chem. 1880. **19**, 247. — [3] Das. 1880. **19**, 246. —

sie zu erwärmen und, wenn sie dann nicht vollkommen klar sind, durch ein trockenes Filter zu filtrieren.

2. **Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes der Fettsäuren.**

Bei flüssigen Fetten bestimmt man vielfach den Schmelz- und Erstarrungspunkt der aus ihnen gewonnenen Fettsäuren.

Zur Gewinnung der Fettsäuren aus den Ölen bedient man sich des auf S. 207 beschriebenen Verfahrens; falls die Bestimmung der unlöslichen Fettsäuren nach Hehner ausgeführt wurde, können die gewogenen Fettsäuren zur Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes benutzt werden. Die Ausführung der letzteren erfolgt in derselben Weise wie bei den festen Fetten.

3. **Bestimmung des Brechungsvermögens.**

Bei der Bestimmung der Refraktometerzahl muß man sich des gewöhnlichen Thermometers bedienen. Die Ablesung ist hier häufig erschwert und ungenau, da infolge des verschiedenen Zerstreuungsvermögens der Öle und des dadurch hervorgerufenen Auftretens breiter farbiger Bänder der beleuchtete und der unbeleuchtete Teil des Gesichtsfeldes nicht durch eine scharfe Linie voneinander getrennt sind. In diesem Falle beleuchtet man die Prismen nicht mit dem gemischten Tages- oder Lampenlichte, sondern mit einheitlichem Lichte, z. B. dem einer Natriumflamme.

Als Normaltemperatur für die Bestimmung des Brechungsvermögens der Öle gilt die Temperatur von 25°. Man stellt bei der Untersuchung der Öle den Thermoregulator des Heizkessels so ein, daß das Thermometer des Refraktometers möglichst nahe eine Temperatur von 25° anzeigt. Die Umrechnung der bei abweichenden Temperaturen abgelesenen Refraktometerzahlen auf die Normaltemperatur von 25° erfolgt nach denselben Grundsätzen wie bei dem Butterfette.

4. **Bestimmung der Jodzahl nach von Hübl.**

Von nicht trocknenden Ölen verwendet man 0.3 bis 0.4 g und bemißt die Zeitdauer der Einwirkung auf 2 Stunden. Von trocknenden Ölen verwendet man 0.15 bis 0.18 g und läßt die Jodlösung 18 Stunden darauf einwirken. In letzterem Falle ist sowohl zu Beginn als auch am Ende der Versuchsreihe ein blinder Versuch auszuführen."

Beurteilung. Speiseöle und -fette sollen nur unter Bezeichnungen in den Handel kommen, welche ihre Herkunft und Natur zweifellos erkennen lassen.

Zusatz: Über **Maisöl** siehe H. T. Vulte u. Harried Winfield Gibson, Journ. Chem. Soc. 1900. **22**, 453; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 464. —

Über **Haselnußöl**: Jos. Hanus, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 617. —

Über d. **Lecithingehalt** der Fette siehe H. Jäckle, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. **5**, 1062. —

	Spez. Gewicht bei 15° C.	Natürliches Fett		Fettsäuren	
		Schmelzpunkt C.°	Erstarrungspunkt C.°	Schmelzpunkt C.°	Erstarrungspunkt C.°
I. Trocknende Öle.					
Leinöl	0.930—0.935	—	—16—20	17—24	13.3—17.5
Mohnöl	0.924—0.937	—	—18	20.0—21.0	15.4—16.5
Hanföl	0.925—0.931	—	—27.5	17—19.0	14.0—16.0
Walnußöl	0.925—0.926	—	—27.5	16—18	16.0
Haselnußöl	0.917—0.924	—	—17—20	22—24	9.0
Sonnenblumenöl	0.924—0.926	—	—16	22—24	17.0—18.0
II. Nichttrock. Öle.					
Olivenöl	0.914—0.919[1]	—	— 6	22.0—28.5	17.5—24
Mandelöl	0.917—0.920	—	—20	12.0—14.0	12.0—14.0
Aprikosenöl	0.915—0.920	—	—14—20	2—5	0.0
Rüböl	0.9112—0.9175	—	—2.0—10.0	17—22	12.2—18.5
Sesamöl	0.923—0.924	—	—4—6	24.5—31.5	18.5—28.5
Erdnuß-(Arachis-)öl	0.916—0.920	—	—3—7	27.0—35.0	22.0—29.5
Baumwollsamenöl	0.922—0.930	—	— 1	34—38.2	30.5—36.0
Rizinusöl	0.960—0.964	—	—17—18	13.0	3.0
Bucheckernöl	0.9205—0.9225	—	—17.5	23—24.0	17.0
III. Trane.					
Dorschlebertran	0.923—0.930	—	0	21—25	—
Robbentrane	0.915—0.926	—	—	—	—
IV. Feste Pflanzenf.					
Palmöl[2]	0.917—0.945	27—42.5	—	47.7—50.0	42.5—46.2
Palmkernöl	0.952	23—28	20.5	—	—
Kokosöl, Kokosbutter	0.925	20—28.0	16.0—20.5	24.0—27.0	16.0—20.4
Kokosölspeisefett	0.9245	25—26.5	—	—	—
Kakaobutter	0.945—0.952	30.0—33.5	21.5—23.0	48.0—53.0	45—51.0
Muskatbutter[3]	0.945—0.995	38—51	41.0—44.0	42.5	40.0
Malabartalg	0.915	36.5	30.5	56.6	54.8
Japanwachs	0.975—0.980	50.4—51.0	40.5—41.0	—	—
V. Feste tier. Fette.					
Kuhbutter	0.936—0.946[4]	28—33.0	19—24	38.0	35.8
Oleomargarin	0.924—0.930	31.0—35.0	20—22	—	—
Rindstalg	0.942—0.953	42.5—49.0	37.0	45.0	43.5—45.0
Hammeltalg	0.937—0.953	46.5—51.0	32—36	45—47	—
Schweinefett	0.931—0.938	36—48	27—30	35.0	34.0
Pferdefett	0.927—0.933	34.0—39.0	20—30	36—42	30—37
Gänsefett	0.922—0.930	32.0—34.0	18—20	38—40	31—32
Knochenfett	0.914—0.916	21—22	15	30.0	28.0
Wollschweißfett	0.973	39—42.5	40.0	—	—

[1] Geringere Sorten haben ein spezifisches Gewicht von 0.920—0.925. — [2] Palmöl, Palmkernöl aus den Samen dieser Palmen gewonnen. — [3] Aus dem Samen des Muskatbutterfettes = 0.865—0.868; des Rindstalgs = 0.860—0.861; des Hammeltalgs = 0.858 bis

Refraktion nach Zeiß-Wollny bei 25° C.	Hehnersche Zahl %	Köttstorfersche Zahl mg KOH pro 1 g Fett	Hüblsche Jodzahl		Reichert-Meißlsche Zahl. Flücht. Fetts. pr. 5 g Fett. ccm $^1/_{10}$ Norm.-Alkali
			Fett	Fettsäuren	
87.5	—	189—195	148.1—183.4	154.0—182.0	0.2—0.9
72.0—74.5	95.38	190.0—198.0	134.0—138.0	—	0.2
—	—	193.1	140—143	122.2—141.0	—
—	—	194—197	143—145	—	—
—	95.5	191—197	83—90	90.1	0.99
72.2	95.0	188—194	120—133	124.5—134.0	—
62.0—62.8	95.5—96.2	185.0—196.0	78.5—84.0	86.1—90.2	0.3
64.0—64.8	96.2	188—195.4	93.0—99.0	—	—
65.6—66.6	—	192.2—192.9	100—101	—	—
68.0	95.1	171.0—179.0	97.0—105.0	96.3—99.0	0.5—0.8
67—69	95.86	187.0—193.0	103.0—112.0	108.9—111.4	0.1—0.7
65.8—67.5	95.86	189.0—197.0	97.0—103.0	95.5—103.4	0.4
67.6—69.4	95.5—96.3	191.0—196.0	102.0—111.0	111.0—113.0	0.5
77.5°	—	176.0—186.0	82.0—84.4	86.6—88.3	—
—	95.16	191.0—196.0	104.4—111.2	—	—
		188-203.			
		(ego 193.-)			
75.0	—	171—213	123—168	—	0.1—0.3
—	—	178—196	91.0—152.4	—	—
—	95.6	196.3—202.0	51.0—52.4	53.3	0.32—1.0
36.5[5]	—	246—250	10.4—14.0	3.6—4.7	3.5—4.3
33.5—35.5[5]	—	255.0—268.4	8.9—9.4	8.4—8.8	3.0—7.4
—	—	253.0—262.0	7.4—8.4	—	7.5—8.8
46.0—46.5[5]	94.6	190.0—202.0	34.0—37.0	—	—
—	—	—	31.0	—	—
—	—	191.9	—	—	—
—	—	214.0—222.4	4.2	—	—
40.5—44.0[5]	87.5	220.5—232.0	26.0—35.0	—	20.5—34.0
48.6—49.2[5]	—	195.0—197.4	51—59	—	0.40—0.99
49.0[5]	96.0	195.5—200.0	35.4—40.0	—	0.5
45.0—46.0[5]	95.5	195.2	32.7—46.2	—	—
50.0—51.2[5]	96.16	195.3—196.6	48—62	—	0.3—0.9
51.5—55.2[5]	94.8—95.5	195—200	78.8—90.3	74.4—87.1	1.6—2.1
50.0—50.5[5]	92.4—95.7	184—198	58.7—66.4	—	0.2—0.9
—	—	190.9	46.3—55.8	57.4	—
—	—	169.8	20.0—21.0	—	6.7—9.9

Palmbutter wird aus dem Fruchtfleische der Ölpalme (Elaïs guineensis oder melanococca), Muskatbaumes, Myristica officinalis, gewonnen. — [4] Bei 100° C. ist das spez. Gew. des Kuhbutterfettes = 0.860; des Schweinefettes = 0.861; des Margarin = 0.859—0.860. — [5] Bei 40° C.

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 Stoffzersetzungen 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 verscheucht.

Die schmeckenden und wohlriechenden Substanzen bereiten zunächst angenehme Empfindungen für unsere Geschmacks- und Geruchsorgane; sie wirken auf die Schleimhäute ein und befördern die Absonderung des Speichels und Magensaftes. Andere Genußmittel (besonders die alkoholischen und alkaloidhaltigen) bringen erst nach der Aufnahme in das Blut Wirkungen auf das Nervensystem hervor. infolgedessen die Stimmung, das Kraftgefühl, die Leistungsfähigkeit gehoben werden. Die Alkaloide wirken auf die 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.

In nachstehendem sind die Genußmittel in folgende Gruppen eingeteilt:

1. Würzen: Gewürze, Kochsalz, Essig.[1]
2. Alkoholische Getränke: Bier, Wein, Spiritus (Liköre).
3. Alkaloidhaltige Genußmittel: Kaffee, Tee, Kakao.

1. Gewürze.

Als solche bezeichnet man Pflanzenstoffe, welche Bestandteile enthalten, die geeignet sind, den Speisen einen angenehmen Geschmack zu

[1] Über die Würzen als Konservierungsmittel siehe a. a. O.

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 etc.

Der Rahmen des Buches gestattet es nicht, die einzelnen Gewürze hier vollständig zu besprechen: speziell muß bezüglich der mikroskopischen Untersuchung auf andere vorzügliche Spezialwerke verwiesen werden. Siehe die Literatur S. 228, besonders A. E. Vogel, Die wichtigsten vegetabilischen Nahrungs- und Genußmittel, 1899.[1]

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.

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

T. F. Hanausek[2] bringt die verschiedenen Arten der Verfälschungen in folgende drei Gruppen:

1. Verwendung giftiger (verdorbener) Stoffe, die einen direkten Einfluß auf das menschliche Leben ausüben;
2. teilweiser oder vollständiger Ersatz durch für den betreffenden Zweck wertlose Körper;
3. teilweiser oder vollständiger Ersatz durch Stoffe desselben Charakters (derselben Abstammung), aber von quantitativ und qualitativ geringerem Werte.

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

Eine wertvolle Voruntersuchung besteht darin, daß man die gemahlenen 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

[1] 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. —
[2] Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1891, 233.

zunächst von den gröberen mittels entsprechender Siebe[1] 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 abgesiebte 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—400facher Vergrößerung betrachtet; weitere Proben werden sodann unter Benutzung von Aufhellungsmitteln (Chloralhydrat, 8 T. in 5 T. H_2O) bei schwächerer Vergrößerung (150 bis 200) untersucht. — Bei grober Mahlung kann man das Material selbst feiner pulvern oder durch chemische Reagentien, Kochen mit verd. Natronlauge, Auswaschen im Mulltuch und Aufkochen in Glyzerinessigsäure (2 Vol. Glyzerin + 1 Vol. 60proz. 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 Glyzerin-Gelatine.[2]

Siehe auch: R. H. True: Anleitung zur mikrochemischen Untersuchung von Drogen. Pharmac. Review 1898 Nr. 1; Pharm. Ztg. 1898. **43**, 65.

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_2O gelöst und dann 1 g metall. Jod zugegeben;

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

2. Chromsäurelösung (1 T. Chromsäure in 6 T. H_2O) 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_2O bis zur Sättigung und Zufügen einiger Tropfen H_2SO_4.

---

[1] Hierzu empfehlen sich zwei Siebe mit Maschenweiten von 1 bezw. 0.5 mm. — [2] Glyzerin-Gelatine: 1 T. Gelatine wird in 6 T. dest. Wasser aufgeweicht und nach Zugabe von 7 T. Glyzerin 15 Min. bis zur Lösung im Wasserbade erwärmt, sodann durch Asbest filtriert und zur Konservierung mit 1 % konz. Karbolsäure versetzt.

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.

Allgemeine chemische Methoden der Untersuchung.

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

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

Als orientierende Vorprüfung kann die bei Mehl besprochene Chloroformprobe dienen.

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, geglüht und gewogen.[1] — Einzelne Bestandteile der Asche werden nach bekannten Methoden bestimmt. Berechnung auf lufttrockne Substanz. (Vergl. 1.)

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 Liebigschen 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 und 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-** bezw. **Ätherextrakt.** Die Extraktbestimmung nach der sog. direkten Methode (Wägung des Extraktes) ist nicht anwendbar, da beim Trocknen desselben Verluste an ätherischem Öl etc. entstehen. Daher

[1] 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 etc.

wird der Extraktgehalt aus dem Gewichtsverluste des angewendeten Gewürzpulvers berechnet.

Nach den Deutschen Vereinbarungen (II, 57) bringt man in ein gewogenes Wägeglas, 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. 87) 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- bezw. Äthergehalt.

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

5. **Bestimmung der Holzfaser** (nach Henneberg und Stohmann, sog. Weender-Verfahren; Modifikation von Fr. Holdefleiß[1]). 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 $^1/_2$ Stunde wird das Kochen (Einleiten von Dampf) unterbrochen und die kochendheiße Flüssigkeit unter Zuhilfenahme einer gut wirkenden Luftpumpe in das unter der Birne befindliche Gefäß abgesaugt. Diese Operation wird zweimal mit heißem Wasser wiederholt; darauf wird mit 1.25 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 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.

Fettreiche Substanzen müssen vorher größtenteils entfettet werden (Extrahieren mit heißem Alkohol in der Birne); stärkereiche Substanzen behandelt man vor Anwendung der Säure mit Alkalien und Malzaufguß

[1] Landw. Jahrb. 1877. Suppl.-Heft 103.

(100 g Malz werden mit 1 l 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).

6. **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[1] wie folgt: 5 g Gewürz werden mit 200 ccm destilliertem Wasser $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht (Verkleisterung der Stärke); die Masse wird auf 65° abgekühlt, mit einer entsprechenden Menge (0.05—0.1 g) reiner, zuckerfreier Diastaselösung nach Lintner (siehe S. 98) versetzt und 4 bis 5 Stunden auf 65° erwärmt; der so behandelten Masse werden 25 ccm Bleiessig zugesetzt und das Ganze auf 250 ccm mit Wasser aufgefüllt. Unter öfterem Schütteln läßt man 1 Stunde stehen und filtriert dann 200 ccm ab. In diesem 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 $2^1/_2$ 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.[2] Vergl. S. 97.

7. **Bestimmung des Stickstoffs.** Nach Kjeldahl.

Beurteilung.

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 gemahlenen Gewürze lassen sich geringe Beimengungen von Staub, von Stengel- und Stielresten bei Früchten und Samen, von fremden Stärkekörnern, Sand etc. 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 vereinzelter Stärkekörner des verschiedenartigsten Ursprungs bei den gemahlenen Gewürzen beeinträchtigen noch nicht die Marktfähigkeit der betreffenden Ware. Safran, dem vereinzelte Gewebselemente vom Griffel, den Blättern der Blüte oder anderen Teilen der Safranblüte beigemengt sind, ist noch als marktfähig zu bezeichnen, nicht zu beanstanden.

[1] Ztschr. angew. Chem. 1893, 455. — [2] Andere Methoden siehe König, Die Unters. landw. u. gewerbl. wichtiger Stoffe, 231.

Die beobachtete Beimengung kleiner Mengen Gewebsteile von Nelkenstielen bei Nelken läßt die Ware ebenfalls noch als marktfähig erscheinen.

Als „rein" kann nur das Gewürz bezeichnet werden, dessen mikroskopische Untersuchung die völlige Abwesenheit fremder Beimengungen, und dessen chemische Prüfung keine abnormen Verhältnisse (zu hohen Aschegehalt, Extraktion der wirksamen Bestandteile etc.) ergeben hat.

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

Bei der Beurteilung und Feststellung des Gehaltes an Mineralbestandteilen (Asche)[1] sind die Lagerungs- und Aufbewahrungsverhältnisse der Gewürze in dem Groß- sowie Kleinbetriebe zu berücksichtigen, welche durch Temperatursteigerungen, vorhandene Feuchtigkeit und dergl. 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 gemahlenen Gewürze bedingten zufälligen Beimengungen, welche sich kaum vor dem Mahlen vollkommen beseitigen lassen. Infolge dessen 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 Aschengehalt beziehen sich auf lufttrockne Ware.

Über die Beurteilung der Gewürzfälschungen vom hygienischen Standpunkte aus sagt K. B. Lehmann[2]: „Ist auch bisher selten eine Gesundheitsgefährdung von solchen Manipulationen nachgewiesen, so wird doch einmal die physiologische Wirkung der Gewürze — die eine wichtige Rolle in unserem Ernährungshaushalte spielen — wesentlich herabgeschwächt, eventuell sogar verändert (z. B. bei Ersatz von Pfeffer durch paprikahaltiges Mehl). Zweitens ist jeden Augenblick die Möglichkeit vorhanden, daß auch schädliche Surrogate von der wenig wählerischen Industrie verwendet werden, wofür Dinitrokresolkalium, Bleichromat, brandige Getreidekörner jetzt schon als Beispiele angeführt werden können. Endlich ist es ekelhaft, statt reiner Gewürze Schmutz aller Art zu genießen."

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 d. Geschichte der Gewürze. Apoth.-Ztg. 1894, 401. 415. 439. — Ed. Späth, Fälschungsrezepte. Forschungsber. 1896. **3**, 308. —

[1] Nach d. Vereinb. II, 54. — [2] Die Methoden d. prakt. Hygiene. Wiesbaden 1901.

Über die Zusammensetzung einiger Gewürze siehe: Th. Arnst und F. Hart, Ztschr. angew. Chem. 1893, 136. — A. L. Winton, A. W. Ogden und W. L. Mitchell, 22. Annual Report of the Connecticut Agricultural Experim. Station for 1898. **2**, 184 und 23. Ann. Rep. for 1899; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 939; 1900. **3**, 555. —

Über Grenzzahlen für d. 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. —

Spezielle Untersuchung einiger Gewürze

(in alphabetischer Anordnung).

1. Anis.

Die getrockneten Früchte von Pimpinella Anisum L., einer Umbellifere.

Die Handelsware ist mit Doldenstielchen und anderen Teilen der Anispflanze mehr oder weniger, mit Staub, Erde, Ton etc. vielfach stark verunreinigt. Mehrmals ist eine Beimischung der giftigen Früchte des Schierlings (Conium maculatum L.) beobachtet worden.[1]

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 eirund, 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.[2] 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).

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.

---

[1] Pharm. Ctrlh. 1886. **37**, 650; 1887. **38**, 308. — [2] A. Volkart, Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. u. Chem. 1897, 314.

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

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

Die Früchte der Ceylon-Kardamomen sind bis 4 ccm 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-Kardamomen.

Als Verfälschungen des gepulverten Kardamomens 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.[1]

Fruchtschalenzusätze werden an dem großzelligen, schlaffen, farblosen Parenchym mit eingeschlossenen gelben bis braunen Harzklumpen erkannt. Die Oberhaut der Fruchtschale des Ceylon-Kardamomen verrät sich auch durch einzellige, dickwandige Haare.

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

Der Maximalaschengehalt für Kardamomensamen wird in den Deutschen Vereinb. zu 10 %, der Gehalt an in Salzsäure Unlöslichem in max. zu 2.5 % angegeben.

Siehe noch: A. Schad, Entwicklungsgeschichtl. Unters. üb. d. Malabar-Kardamomen. Inaug.-Diss. Bern 1897. — A. Tschirch, Über Kardamomen. Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1897. **35**, 481. — W. Busse, Über eine neue Kardamomenart aus Kamerun. Arb. d. Kaiserl. Ges.-Amt 1898. **14**, 139. — R. C. Cowley u. J. P. Catford, Pharm. Journ. 1901 [4]. **13**, 141.

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 Fruchtstielen fast freien Sorten heißen Kammfenchel, die geringeren, in denen reichlich Fruchtstiele vorhanden sind, Strohfenchel.

Fenchel enthält 3—6 % ätherisches Öl.

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

Die Färbung geschieht, um den durch Destillation vom ätherischen Öle bereiten, braun gewordenen, entwerteten Früchten wieder eine schöne Farbe zu

[1] Vergl. B. Niederstadt, Chem.-Ztg. 1897. **21**, 831. — P. Soltsien, Pharm. Ztg. 1892, 373 (Beimischung von 5 % Na_2CO_3).

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 Querzitronrinde, 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 und Beurteilung. Der Aschengehalt betrage in max. 10%, der an in Salzsäure Unlöslichem in max. 2.5%.

Zum Nachweise entölter Samen schüttelt man in einem Reagenzglase 3—5 ccm Fenchel mit dem drei- bis vierfachen Volum 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. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußm. 1899. **2**, 69 u. 329. —

Zum Nachweise von Schüttgelb und Chromgelb gibt Verfasser 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 Reagenzrohr und übergießt mit etwa 1 ccm Eisessig. Man erhitzt bezw. kocht etwa $^1/_2$ Minute und filtriert durch ein kleines Filter in ein zweites Reagenzrohr. 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 kohlensaurem Natron und Salpeter schmelzen etc.

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%, soll aber auch bis 25% steigen können; Nelkenstiele (die Verzweigungen des Blütenstengels) enthalten 5—6% ätherisches Öl.

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

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.

Bei der chemischen Prüfung ist event. eine Bestimmung des ätherischen Öles auszuführen.

Beurteilung. Ganze Nelken sollen unversehrt sein, aus Kelch und Köpfchen bestehen, tiefbraune Farbe besitzen und beim Drücken mit dem Fingernagel soll sich ein 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 8—10 % nicht übersteigen; mit einem höheren Gehalt an Stielen geht ein niederer Ölgehalt und meist ein höherer Gehalt an Aschenbestandteilen Hand in Hand.

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

Siehe noch: H. Röttger, Die Gewürznelken, ihre Verfälschung und Beurteilung. Ber. üb. d. 11. Vers. d. fr. Vereinig. 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 von Gewürznelken. Apoth.-Ztg. 1894, 870. — Schimmel & Co., Bericht 1895. Über Nelkenöl. — Notizbl. d. bot. Gartens etc. in Berlin 1897. **1**, 275; Chem.-Ztg. 1897. **21**, Rep. 229 (Gewürznelkenbau auf Sansibar). — A. Mac Gill (Analyse v. Nelkenproben), Analyst 1901. **26**, 123; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 783. —

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 Korkschicht befreiten, geschälten, und den durch Chlor oder schweflige Säure gebleichten und dann gekalkten, gebleichten Ingwer.[1]

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

Verfälschungen des Ingwerpulvers. Mehl, Curcuma, Mandelkleie, 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.[2] — 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 wasserlöslichen 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.

[1] 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. — [2] Über das Sesquiterpen des Ingweröles siehe H. v. Soden und W. Rojahn, Pharm.-Ztg. 1900. **45**, 414; Ztschr. f. Unters d. Nahr.- und Genußm. 1901. **4**, 511. —

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.

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%; der Aschengehalt betrage höchstens 8%, der an in HCl Unlöslichem höchstens 2%.

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

Siehe noch: B. Dyer und H. Gilbard, Üb. ausgezogenen Kümmel. The Anal. 1896. **21**, 245; Hilgers Vierteljahrsschr. 1896. **11**, 501.

8. Macis (Muskatblüte).

Der getrocknete Samenmantel (arillus) der Muskatnuß, Myristica fragrans. 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 völlig geschmack- und geruchlosen Arillus von Myr. malabarica Lam.

Verfälschungen. Als solche sind anzuführen die Zusätze von Mehl, gemahlenem Zwieback, Curcuma, Zucker, 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 kugeligen, 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. Hanausek, Rev. intern. fals. 1887. **1**, 23; Hilgers Vierteljahrsschr. 1887. **2**, 377.

Muskatnußpulver ist durch seine dünnwandigen, Fett, Eiweißkörper und Stärke enthaltenden Endospermzellen gekennzeichnet.

Chemisches Verhalten. Echte Macis enthält bis 24% Fett, dessen Schmelzpunkt 25—26°, dessen Jodzahl 77—80 und dessen Verseifungszahl 170—173 beträgt[1]; 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[2] gründet auf die großen Differenzen im Extraktgehalte der Macissorten 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 Reagenzglase 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. Centralh. 1892. **33**, 372 u. 1893. **34**, 131. — P. Soltsien, Ztschr. öff. 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% gelbrot.

Die Chromatprobe hält sich mehrere Tage, die Ammoniakprobe etwa 10 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 monatelang.

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

Bei Anwesenheit von Curcuma zeigt der obige alkoholische Auszug grünliche Fluoreszenz; zieht man den mit dem alkoholischen Auszuge

[1] 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. — [2] Ztschr. öff. Chem. 1897, 253.

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.

Reine Macis enthält höchstens 3% Asche und 1% in HCl unlösliche Bestandteile.

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

Über den Nachweis von Zucker siehe bei „Zimt".

Siehe noch: 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 der Myristicaceen u. ihre Arillen. Arch. f. Pharm. 1895. **233,** 443. — W. Busse, Über Gewürze III. Macis. Arb. d. Kaiserl. Ges.-Amt. 1896. **12,** 628.

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% ätherisches Öl und im Mittel 34% 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% mit 0.5% in HCl Unlöslichem.

Als Substitutionen der Muskatnüsse kommen künstliche Muskatnüsse vor, die aus Leguminosenmehl, Bruchstücken von echten Muskatnüssen, Pulver von schlechten Nüssen, Ton etc. unter Zusatz von Muskatbutter hergestellt werden.[1]

Verdorbene 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 etc. Leipzig 1897; kurz referiert in Hilgers Vierteljahrsschr. 1897. **12,** 375.

10. **Majoran.**

Das getrocknete, blühende Kraut von Origanum Majorana L., das als zerschnittene (aus allen oberirdischen Teilen der Pflanze her-

[1] 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.

gestellte) 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 10% Asche und 2% in HCl unlösliche Bestandteile, Blättermajoran höchstens 15% Asche und 2.5% in Salzsäure unlösliche Bestandteile enthalten.[1]

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 Capsicumarten, bes. Capsicum annuum L. und Caps. longum D. C. Als Cayennepfeffer kommen kleinfrüchtige Capsicumarten, Capsicum fastigiatum Bl., C. minium 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.[2]

Die scharf schmeckende Substanz des Paprikas ist das von J. C. Tresh[3] isolierte Capsaicin ($C_9H_{14}O_2$); dasselbe ist nicht in der ganzen Frucht verteilt, sondern nur in den Drüsenflecken der Fruchtscheidewände enthalten (A. Meyer[4]).

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[5], Teerfarbstoffe (Sulfoazobenzol-β-Naphtol u. a.).

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

Mikroskopisch wird gemahlener Paprika erkannt an den teils freien, teils in den Parenchym- und verkorkten Collenchymzellen der Fruchtwand eingeschlossenen orangegelben und roten Öltropfen, die durch konz. H_2SO_4 indigblau gefärbt werden; ferner an den Collenchymzellen

---

[1] Die Deutschen Vereinbarungen (II, 55) gestatten für französischen Blättermajoran 17% Asche und 3.8% Sand! — [2] V. Vedrödi, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1893. **7**, 385. — [3] Pharm. Journal 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, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 818; 1899. **2**, 411. — [4] Pharm. Ztg. 1889, 130; vergl. Molisch l. c. 53; ferner Th. Papst, Arch. f. Pharm. 1892. **230**, 108. — [5] Vergl. H. Král, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1893. **7**, 339; Chem.-Ztg. 1893. **17**, 105.

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 kleinkörnige Stärke.

Dem sog. Cayennepfeffer fehlen die unter der äußeren Oberhaut liegenden Schichten verkorkter Zellen.[1]

Curcuma, Nadel- und Laubholz wird leicht erkannt werden.

Siehe noch: C. Hartwich, Üb. d. Epidermis d. Samenschale von Capsicum. Pharm. Post 1894. **27**, 609. —

Chemische Zusammensetzung. Vergl. F. Stromer, Arch. f. Pharm. 1884. **222**, 710. — Béla von Bittó, Landw. Versuchsst. 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, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 460. — W. C. R. Kynaston (Cayennepfeffer), Chem. Ctrlbl. 1900. **71** (1), 828.

Beurteilung. 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.[2] Je schwerer, härter und dunkler die Körner, desto wertvoller sind sie; schlechte, leichte Ware schwimmt auf Wasser, gute sinkt unter; der geringeren, leichten Sorte sind außerdem oft die Abfälle von der Herstellung des weißen Pfeffers (Pfefferschalen, Sand etc.) beigemengt. 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 etc. geformte, mit Ruß etc. gefärbte künstliche Pfefferkörner in den Handel gebracht; in neuerer Zeit stellt man diese Produkte unter Zuhilfenahme von Rückständen der Olivenölbereitung etc. her.

Vergl. A. Bertschinger, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1901. **39**, 245; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 782. — Über gefälschten weißen, ganzen Pfeffer siehe: B. Fischer u. C. Grünhagen, Jahresber. d. chem. Unters.-Amtes Breslau 1899/1900, 35. — J. Heckmann, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. **5**, 302. —

Verfälschung des gemahlenen Pfeffers: Zusatz von Pfefferabfällen, Mehl von Cerealien und Leguminosen, gepulvertem Brot, Säge-

[1] Siehe T. F. Hanausek, Zur Charakteristik des Cayennepfeffers. Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1893. **7**, 297. — Gyula Istvanffi, Botan. Centralbl. 1893. **3**, 468. — [2] 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.

mehl, Nußschalen, gepulverten Olivenkörnern, Olkuchen von Palmkernen, Erdnuß, Leinsamen und Raps, Wachholderbeeren, Paradieskörnern, Koriander-früchten[1] etc.

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 Stärke-körnchen, 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, ein-seitig verdickte, blaßgelbe Steinzellen der inneren Steinzellenschicht, Bündel enger Spiralgefäße.

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

Dem Pfeffer beigemengte Mehle, auch extrahierter Ingwer, werden an den Stärkekörnern erkannt; Sägemehl verrät seine Anwesenheit durch die charakteristischen Tracheïden und Gefäße; auf Nußschalen deuten farblose Steinzellen; Olivenkerne haben gleichfalls farblose Steinzellen, das Fruchtfleisch der Olive färbt sich mit konz. Schwefel-säure dunkelorangerot;[2] Palmkernmehl ist durch die großen, derb-wandigen Endospermzellen der Palmkerne ausgezeichnet; Erdnußmehl wird leicht an den charakteristischen Oberhautzellen erkannt; Leinöl-kuchen an den braunen Pigmenttafeln, den Faserzellen mit den sie kreuzenden zarten Querzellen, dem dickwandigen Endosperm, den glasigen Kutikularplättchen; Rapskuchen an der charakteristischen Pallisaden-schicht der Samenschale; Wacholderbeeren[3] an den tafelförmigen Zellen der Oberhaut, dem dünnwandigen, großlückigen Parenchym der Fruchthaut wie an den langgestreckten, dickwandigen Zellen der Samen-haut; 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 Holzfaser, die Menge der reduzierenden Zucker liefernden Substanz (bei Anwesenheit von Palmkernmehl), die Menge der N-Substanz (bei An-wesenheit von Olivenkernen, welche nur 1.2 % N-Substanz enthalten, wogegen Pfeffer 10—13.7 % N-Substanz enthält). Event. ist die Be-

[1] T. F. Hanausek, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 490. — [2] Vergl. Martelli, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1895. **9**, 205 (Anwendung von Phloroglucin). — [3] Vergl. Ed. Späth, Forschungsberichte 1894. **1**, 37.

stimmung 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[1]).

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 Kaliumkarbonat 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, 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.

Zum Nachweise einer Beimischung von Pfefferschalen und schalenhaltigen Abfällen dienen die Bestimmung der Stärke (siehe S. 347), sowie die Bestimmung der in Zucker überführbaren Stoffe nach W. Lenz[2], ferner die Feststellung der sog. Bleizahl nach W. Busse[3], 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 in Form von Furfurolhydrazon.[4]

Siehe auch: A. Halenke u. W. Möslinger, Ber. üb. d. 4. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chemie 1885, 104.

Beurteilung. Der Maximalgehalt an Asche beträgt
für schwarzen Pfeffer 7.0 %
„ weißen „ 4.0 „.[5]
Der Maximalgehalt in HCl Unlöslichem
für schwarzen Pfeffer 2.0 %
„ weißen „ 1.0 „.

[1] Journ. de pharm. et de chim. [4] **25**, 421. — [2] Ztschr. anal. Chem. 1884. **23**, 501. — [3] Arb. aus dem Kaiserl. Gesundheitsamte 1894. **9**, 509. — [4] Nach F. E. Bauer und A. Hilger l. c. und Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 1141. — [5] Vergl. Stock, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hygiene u. Warenk. 1892. **6**, 302.

Der Gehalt an Stärke schwankt
bei schwarzem Pfeffer zwischen 30 und 38%
„ weißem „ „ 38 „ 52 „.
Die Menge der in Zucker überführbaren Stoffe schwankt
bei schwarzem Pfeffer von 32—52%
„ weißem „ „ 52—63 „
„ Pfefferschalen „ 11—13 „.
Der Rohfasergehalt schwankt
bei schwarzem Pfeffer zwischen 9 und 15%
„ weißem „ „ 5 „ 7.5%;
der Piperingehalt
bei schwarzem Pfeffer von 4.5—7.5%
„ weißem „ „ 5.5—9.0 „;
Pfefferschalen enthalten etwa 0.2 „.
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 Furfurolhydrazon
bei schwarzem Pfeffer 0.20 —0.23
„ weißem „ 0.046—0.052
„ Pfefferbruch, Schalen 0.41 —0.56.

Siehe noch: E. Geißler, Zur Untersuchung des Pfeffers. Pharm. Ctrlh. 1883, 521. — H. Röttger, Kritische Stud. üb. d. chem. Untersuchungsmethoden der Pfefferfrucht etc. 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., Hygiene 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; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 382.

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

Die getrocknete, nicht völlig reife Frucht von Pimenta officinalis Lindl (auch von Pimenta acris Wright, kleiner mexikanischer Piment).

Das ätherische Öl des Pimentes (etwa 1%) 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, Kakaoschalen, Steinnuß (Phytelephas macrocarpa).[1]

[1] T. F. Hanausek, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1894. **8**, 95.

Mikroskopisch charakterisiert sich das Pimentpulver durch eine kleinzellige mit Spaltöffnungen und kleinen spitzen, dickwandigen Haaren versehene Epidermis, durch eine mit großen kugeligen Ölzellen und zahlreichen, großen, meist farblosen, von einfachen und verzweigten Porenkanälen durchzogenen Steinzellen versehenes 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).[1] Pimentstiele kennzeichnen sich durch die helleren, zum Teil farblosen Bastfasern und durch die zarter ausgebildeten, wenig stark gefärbten Holzelemente, ferner durch die hellen einzelligen Haare, die an einer Seite meist kolbenartig verdickt und von verschiedener Form sind.[2]

Beurteilung. Der Aschengehalt von gemahlenem Piment betrage höchstens 6.0, der an in Salzsäure Unlöslichem höchstens 0.5 %.

14. Safran.

Safran heißen die getrockneten, ihres Farbstoffes und ätherischen Öles noch nicht beraubten Narben von Crocus sativus L. Die Narben 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—65000 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, Polychroit) geschätzt. — Vergl. R. Kayser, Berl. Ber. 1884. **17**, 2228.

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[3], Corallin, Dinitrokresolkali, Fuchsin[4] etc., mit den Farbstoffen der Calendula, des Carthamus, des Campecheholzes);

Anfeuchten des Safrans mit Honig[5], Sirup, Öl[6], Glyzerin, Gelatine,

[1] Vergl. T. F. Hanausek, Farbstoff des Piments. Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1893, 51. — [2] Vergl. E. Späth, Forschungsber. 1895. **2**, 419. — [3] G. Possetto (Martiusgelb, Tropäolin, Nachweis derselben), Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hygiene u. Warenk. 1891. **5**, 45; Chem.-Ztg. 1891. **15**, Rep. 96. — [4] Chicote, Journ. pharm. chim. 1896, 117; Hilgers Vierteljahrsschr. 1896. **11**, 36 (Fuchsin u. Nachweis). — [5] Collardot, Rev. intern. fals. 1891/92. **5**, 4. — [6] H. Bremer (Nachweis von Fett), Forschungsber. 1896. **3**, 439.

und Beschweren durch Aufstreuen von Mineralstoffen (Gips, Schwerspat, Kreide, Kochsalz, Ammonnitrat, Magnesiumsulfat, Borax[1] etc.); Bestreuen mit Mehl (Zurückhalten von Feuchtigkeit)[2];

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

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

Siehe auch: Heim, Ein Ersatzmittel für Safran (Tritonia aurea). Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1896. **10**, 103. — Über „Safranessenz" siehe W. Fresenius u. L. Grünhut l. c.

Mikroskopische Prüfung: Man betrachtet Proben in Paraffinöl (gleichmäßige Färbung der Fragmente), in konz. Schwefelsäure (blaue Strömchen des Safrans) und in Chloralhydrat; Betrachtung der mit Wasser ausgezogenen Probe: langgestreckte, zartwandige Parenchymzellen, von Spiralgefäßbündeln durchsetzt. Die Zellen sind mit rotem Farbstoff erfüllt, der in Wasser, Alkohol, Glyzerin, 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 Ungeübte 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.

---

[1] W. Fresenius u. L. Grünhut, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 522. — [2] T. F. Hanausek, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1892. **6**, 489.

Chemische Untersuchung. Nachweis fremder Farbstoffe.[1] 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 schwefliger 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.

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

C) Safranauszug mit Baryumhyperoxyd 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-β-naphtols 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. 362). — Edw. Dowzard, Pharm. Journ. 1898. [4], 443; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 522. — A. Alessi, Chem.-Ztg. 1894. **18**, Rep. 132.

Für die Erkennung fremder Farbstoffe ist auch die Kapillaranalyse nach F. Göppelsröder wertvoll.[2]

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. Teer-

[1] Vereinb. für das Deutsche Reich II, 67. — [2] F. Göppelsröder, Über Kapillaranalyse etc. Wien 1889; R. Kayser, Ber. üb. d. 10. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. 1891, 100; Ber. üb. d. 13. Vers. 1894, 25.

farbstoffe bleiben bei dieser Behandlung in Lösung und können auf kapillaranalytischem Wege rein erhalten und getrennt werden.

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

Unter Umständen kann eine Cellulosebestimmung von Wert sein. (Best. v. Sandelholz.)

Vergl. Ad. Beythien, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 368.

Beurteilung. Eine geringe Beimengung von Safrangriffeln (bis zu 10 %) ist nicht zu beanstanden. Der Wassergehalt (im Wassertrockenschranke bestimmt) betrage nicht über 15 %, der Aschengehalt nicht über 8 %, der Gehalt an in Salzsäure Unlöslichem nicht über 0.5 %. 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 Anhange: Die Safranfälschungen von T. F. Hanausek. Wien 1892.

15. Senfmehl.

Dasselbe wird gewonnen aus den Samen[2] von Brassica nigra Koch (schwarzer Senf), Sinapis alba L. (weißer oder gelber Senf) und Sinapis juncea L. (Sareptasenf).

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, Allylsenföl ($C_3H_5.CNS$) 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 Myrosin in Glykose, saures schwefelsaures Sinapin und nicht flüchtiges Sinalbinsenföl $C_7H_7O.CNS$ 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 Sareptasenfmehl ist seines fetten Öles schon beraubt.

---

[1] $BaSO_4$: Schmelzen des in HCl Unlöslichen mit der vier- bis fünffachen Menge Na_2CO_3, Digerieren der Schmelze mit H_2O, Filtrieren, Nachw. d. 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 etc. —
[2] Meist aus den Preßrückständen der geschrotenen Samen.

Senfmehl darf im Maximum 4.5 % Asche und 0.5 % in Salzsäure Unlösliches enthalten.

Verfälschungen. Leinkuchen, Rapskuchen wie Preßrückstände anderer ölhaltiger Samen, Mehl, Curcuma, Maismehl.

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 d. Verfälschungen. Berlin 1887, 777 u. 828. — L. Wittmack, Über die Unterschiede zwischen Raps, Rübsen u. Kohlsamen; Sitzungsber. d. Ges. naturforschender Freunde in Berlin 1887, Nr. 3. — O. Burchard, Über d. Bau der Samenschale einiger Brassika- und 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 erforderlich sein.

Die Bestimmung des Senföles kann nach folgendem Verfahren geschehen:

a) Nach A. Schlicht[1], 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 Liebigschen 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 $^1/_4$ 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 Salzsäure etwas Jod und fällt erst nach dem Erwärmen die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Gefundenes $BaSO_4 \times 0.4249$ = Senföl.

b) Nach O. Förster, Landw. Versuchsst. 1888. **35**, 209; 1898. **50**, 417; 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 Kühlrohrs und

[1] Das abgeänderte Verfahren von V. Dirks, Landw. Versuchsst. 1883. **28**, 179; Ztschr. anal. Chem. 1883. **22**, 461.

Vorlage eines zweiten Kölbchens mit Ammoniak, um jegliche Verluste zu vermeiden.[1] Das Destillat wird auf 100 ccm verdünnt und mit überschüssigem Silbernitrat versetzt. Das ausgeschiedene Schwefelsilber (Ag_2S) — die Abscheidung wird durch Erwärmen beschleunigt — wird abfiltriert, mit NH_3-haltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, im Porzellantiegel verascht und das reduzierte Silber gewogen. Ag × 0.4938 = Senföl.

Oder man gibt zum ammoniakalischen Destillate $^1/_{10}$ Norm.-Silberlösung und bestimmt das überschüssige Silbernitrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, volumetrisch mit Rhodanammonium.

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

Vergl. E. Haselhoff, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 235. — Ferner: Eug. Dieterich, Helfenberger Annalen 1886, 59; Erstes Dezennium d. Helf. Ann. 1897, 241.

Nachweis von Curcuma. Man zieht das Senfmehl mit Alkohol aus und prüft die alkoholische Lösung mit Alkali in kaltgesättigter Lösung auf Curcumafarbstoff.

16. Thymian.

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

Deutscher Tymian 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 Kapselfrüchte von Vanilla planifolia Andrews (Orchidaceae).

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 (Schoten) dar.[2] Die wäßrige Lösung der Kristalle färbt sich mit Eisensalzen violett. Der angenehme Geruch der Vanille rührt von dem beim Trocknen erst entstehenden Vanillin her[3], das bis zu 4.5 % vorhanden sein kann. Gute Sorten sollen mindestens 2 % Vanillin enthalten.

Der Aschengehalt der Vanille darf 5 % nicht übersteigen.

Als **Verfälschung** wurde extrahierte, mit Perubalsam oder Benzoesäurekristallen, sogar mit Glaspulver bestreute Vanille beobachtet[4]; ferner

---

[1] Das Allylsenföl $C\begin{matrix}=S\\=N-C_3H_5\end{matrix}$ bildet mit dem Ammoniak Allylthioharnstoff, Thiosinamin $C\begin{matrix}NH_2\\=S\\NH.C_3H_5\end{matrix}$. — [2] Überreife Vanille springt in zwei Klappen auf. — [3] Vergl. W. Busse, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 21. — [4] Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hygiene u. Warenk. 1895. **9**, 363. — O. L., Pharm. Ztg. 1900. **45**, 415.

werden Substitutionen der echten (Bourbon-)Vanille mit Früchten anderer Vanillearten (La Guayra-, Pompona-, brasilianische Vanille) vorgefunden; letztere sind meist viel kürzer und stets bedeutend breiter als die echte Vanille, außerdem von schwächerem oder ganz abweichendem (heliotropartigem) Geruche.

Quantitative Bestimmung des Vanillins.

Extraktion von etwa 5 g zerkleinerter, mit Sand gemischter Vanille mit Äther. Ausschütteln des Äthers mit einer Mischung von Natriumbisulfitlauge und gleichen Teilen Wasser. Zersetzen der Bisulfitlösung mit verd. 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. Ctrlh. 1898. **39**, 485. — J. Hanus, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 531. 657.

18. Zimt.

Die getrocknete, von der Oberhaut, bezw. dem Periderm, mehr oder weniger entblößte, ihres ätherischen Öles noch nicht beraubte Rinde verschiedener zu den Laurineen gehörenden Cinnamomumarten.[1]

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 etwa $^1/_2$ mm Dicke.

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 Ceylonzimtgewinnung beigemengt werden.

Cinnamom chips[2] nennt man die Abfälle und Späne, die sich beim Schneiden und Abschälen der Cortex Cinnamomi zeylanici 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 %.

Verfälschungen. Mehl und Kleie von Cerealien, Sandelholz, Ölkuchen, Zimtmatta (Hirsespelzenmehl), Walnußschalen[3], Mandelschalen, Haselnußschalen[4], Zucker, entölter Zimt und Zimtbruch[5], Chips, Eisenocker etc.

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

---

[1] Vergl. R. Pfister, Zur Kenntnis der Zimtrinden. Forschungsber. 1894. **1**, 6. 25. — C. Hartwich, Arch. f. Pharm. 1901. **239**, 181. — [2] T. F. Hanausek, Ztschr. d. allg. österr. Apoth.-Vereins 1896, 34. — [3] B. Gichard, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1895. **9**, 281. — [4] J. Malfatti, das. 1891. **5**, 133. — [5] Th. Waage, Ber. d. pharm. Ges. 1893. **3**, 159.

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 etc. (H. Molisch l. c.).

Mandelkleie ist durch die großen braunen Schilferzellen gekennzeichnet. — Chips wird erkannt an der Anwesenheit von Holzelementen (mit leiterförmig durchbrochener Querwand versehenen, einfach und gehöftgetüpfelten 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.

Nachweis von Zucker. Vorprüfung: Schütteln mit Chloroform, wobei sich der Zucker abscheidet. — 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. Ctrlh. 1896. **27**, 699. —

Beurteilung. Nach den Deutschen Vereinbarungen soll Röhrenzimt im Maximum 5 % Asche und 2 % in Salzsäure Unlösliches enthalten. Cassiabruch darf 8.5 % Asche und 4.5 % in HCl Unlösliches, Ceylonbruch 7 % Asche und 2.5 % in HCl Unlösliches enthalten.[1]

Die Zimtasche enthält viel Mangan.

[1] Verf. hält die Zulassung von Bruchzimt mit solchem Aschen- bezw. Sandgehalt für überflüssig, denn das konsumierende Publikum wird solche Ware niemals kaufen, wenn es von deren Zusammensetzung Kenntnis hat. Zimt mit 4 % Sand ist kein marktfähiges Gewürz.

Das Schweizerische Lebensmittelbuch sagt: Die Asche soll von grauweißer Farbe sein und nicht über 7% betragen, in HCl unlöslich 2%. Guter Zimt enthält nicht mehr als 5% Asche. — Der Codex Austr. läßt, wie die früheren bayr. Vereinbarungen 5% Asche und 1.0% in HCl Unlösliches zu. — Vergl. R. Hefelmann, Pharm. Ctrlh. 1896. **37**, 699 (Die Vereinbarung der Großimporteure läßt bei marktfähigem Zimtbruch einen Sandgehalt bis 2% zu). — G. Rupp, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 209.

Walnußschalen enthalten etwa 1% Asche und 0.05% Sand, Haselnußschalen 1% Asche und 0.08% Sand, Mandelschalen etwa 4% Asche und 0.2% Sand.

Der Gehalt des Zimtes an ätherischem Öl soll nicht unter 1%, der an alkohol. Extrakt nicht unter 18% betragen.

Siehe noch: K. Micko, Über eine falsche Zimtrinde (mit wenig gewürzhaftem Geschmack und sehr schleimhaltig). Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genußm. 1900. **3**, 305.

Matta.

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 etc.) besteht und in verschiedenen, dem zu fälschenden Gewürze nahekommenden Farben hergestellt wird, weshalb man auch Pfeffer-, Piment-, Cassia- etc. Matta unterscheidet.

Vergl. Hilgers Vierteljahrsschr. 1886. **1**, 53; 1887. **2**, 55. 57. — M. Mansfeld, Jahresber. d. Untersuchungsanstalt d. allg. österr. Apoth.-Ver. 1901, 9.

Zusatz.

Grenzzahlen für den Gehalt der gepulverten Gewürze an Asche und Sand in Prozenten der lufttrocknen Ware.[1]

	Nach d. deutsch. Vereinbarungen	Nach d. österr. Vereinbarungen	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)	—
„ „ französ.	13.0 (2.5)		
„ Blätter, deutscher	15.0 (2.8)	15.0 (2.5)	—
„ „ französ.	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)

[1] Der Sandgehalt ist hinter dem Aschengehalt in Klammern angeführt.

	Nach d. deutsch. Vereinbarungen	Nach d. österr. Vereinbarungen	Nach d. schweiz. Vereinbarungen
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);

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 u. s. w. 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 $^1/_2$ ccm reiner konz. H_2SO_4 verdampft, die erhaltenen Sulfate glüht und wiegt, von dem Gewichte die gefundenen schwefelsauren Salze des Kalks und der Magnesia abzieht und aus dem Rest durch Multiplikation mit 0.4368 den Gehalt an Natron (Na_2O) berechnet.

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

[1] v. Voit, Physiol. d. allgem. Stoffwechsels, 363.

3. Essig.

Literatur: Bersch, Die Essigfabrikation. Wien b. Hartleben. — Bronner, Lehrb. d. Essigfabrikation. Braunschweig, 1876. — Leuchs, Die Essigfabrikation. — Pasteur, Der Essig, seine Fabrikation und Krankheiten. Übersetzt von Borgmann, 1878. — Siehe auch die Literatur in d. Vereinbarungen für das Deutsche Reich.

Unter Essig, Speiseessig verstehen wir jenes bekannte essigsaure 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 dienten: 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. Essiggärung bewirkt, bei welcher die Essigbakterien (die Essigmutter, Mycoderma aceti) die Übertragung des Sauerstoffs bewerkstelligen. Verdünnte alkoholische Flüssigkeiten (Branntwein, Wein, Obstwein, Bier etc.) — der Alkoholgehalt darf nicht unter 2 Vol.-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.

Direktes Sonnenlicht verhindert die Bildung und das Wachstum von Mycoderma aceti (M. Giunti[1], G. Tolomei[2]).

Seit 1823 wird in Deutschland das von Schützenbach erfundene Verfahren der „Schnellessigfabrikation“ angewendet, nach welchem zur Zeit 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

[1] Le staz. sperim. agric. Ital. 1889. **18**, 172. — Das. 1891. **20**, 380.

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 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.

Den Betrieb stören können die Essigale (Anguillula aceti oder oxyphila) und die sog. Essigfliege (Drosophila funebris).

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.

Der Weinessig wird gewöhnlich in der Weise hergestellt, daß man ein Faß etwa zu $^1/_3$ mit heißem, starkem Essig füllt, nach etwa acht Tagen Wein zugibt und dies alle acht 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 vier Wochen kann man den ersten fertigen Essig ablassen und wieder Wein nachfüllen.

Holzessig wird durch trockene Destillation von Holz in gußeisernen Retorten gewonnen. Das Destillat, welches viele Verunreinigungen (Holzgeist, Aceton, brenzliche Öle) enthält, wird mit Soda neutralisiert, zur Trockne verdampft, der Rückstand auf 250° erhitzt. Dadurch werden die organischen Beimengungen zerstört und essigsaures Natrium 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.

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.

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. Ctrlbl. 1894. I, 247. — S. Steiner, Chem. Ctrlbl. 1885, 170. — K. Farnsteiner, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 198.

Über Behandlung von frisch bereitetem Essig: J. Bersch, Ztschr. landw. Gew. 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 Aufbewahrungsgefäßen 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 $^1/_2$ 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.

2. **Säuregehalt.** Derselbe wird bestimmt durch Titration von 10 bis 20 ccm Essig mit Normalalkali unter Zusatz von Phenolphtalein 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 Volumprozente in Gewichtsprozente dividiert man die für 100 ccm Essig gefundene Menge Essigsäurehydrat durch das spezifische Gewicht.

3. **Freie Mineralsäuren.** 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, Ber. üb. d. 4. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. 1885, 6.

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

Zusatz einiger Tropfen verdünnter Tropäolinlösung (Tropäolin 00) zu mineralsäurehaltigem 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 Flüssig-

keit 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. Ctrlh. 1877, 329. — W. Bachmeier, Ztschr. anal. Chem. 1883. **22**, 228. — Jöhring, Chem. techn. Central-Anzeiger **4**, 507; Hilgers Vierteljahrsschr. 1886. **1**, 127. — C. Pollacci, Riv. Viticolt. et Enologia Ital. 1886. **10**, 627; Chem. Ctrlbl. 1887, 260. — Nickel, Pharm. Ztg.; Hilgers Vierteljahrsschr. 1895. **10**, 604. Siehe auch die Vereinbarungen für das Deutsche Reich II, 83.

b) Quantitave Bestimmung der freien Mineralsäuren. Nach A. Hilger[1] neutralisiert man 20 ccm des fraglichen Essigs vollkommen mit Normalalkali (Tüpfelmethode); die neutralisierte Flüssigkeit wird bis auf den 10. Teil eingedampft, mit einigen Tropfen obiger Methylviolettlösung versetzt, bis auf etwa 3—4 ccm mit Wasser verdünnt und heiß mit Norm.-H_2SO_4 bis zum 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_2SO_4 und 0,03645 HCl.

Über die Bestimmung freier Schwefelsäure siehe noch B. Kohnstein, Dingl. pol. Journ. 1885. **256**, 128 und M. Vizern, Journ. pharm. Chim. 1886. **6**, Sér. 13, 394; Hilgers Vierteljahrsschr. 1886. **1**, 126.

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, $C_2H_2O_4 + H_2O$. (Bei Gegenwart von Schwefelsäure fällt auch Gips aus.)

Zur Prüfung auf Weinsäure dampft man den Essig ein, extrahiert mit Alkohol und filtriert; ein durch Chlorcalcium entstehender Niederschlag wird auf Weinsäure weiter geprüft. Siehe bei „Wein".

5. **Nachweis von Metallen** (Kupfer, Blei, Zinn, Zink). Qualitativ prüft man mit Schwefelwasserstoffwasser, auf Kupfer (bei farblosem Essig) mit Ferrocyankalilösung. 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 u. s. w.

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

[1] Arch. f. Hyg. 1888. **8**, 448.

6. **Scharfe Pflanzenstoffe.** 100 ccm Essig werden mit Alkali genau neutralisiert und eingedampft; der mit Wasser (oder in Äther) aufgenommene Rückstand darf keinen bitteren Geschmack haben. Die Natur der scharf schmeckenden Stoffe wird in den meisten Fällen auf chemischem Wege nicht zu ermitteln sein. Man vergl. event. G. Dragendorf: Gerichtlich chemische Ermittelung von Giften. Göttingen.

7. **Nachweis und Bestimmung von Konservierungsmitteln.** Salizylsäure und Benzoesäure, welche man dem Essige durch Ausschütteln mit Äther entzieht, ferner Borsäure werden wie bei „Milch", S. 154, nachgewiesen.

Formaldehyd scheidet man durch Destillation des Essigs ab und weist es in dem Destillate nach durch Ausführung der auf S. 95 angegebenen Reaktionen.

Nach K. Farnsteiner[1] 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_2O) versetzt, verdünnte Kalilauge zufügt, bis die braune Jodfarbe fast verschwunden ist, dann in heißes Wasser stellt und erkalten läßt; bei Gegenwart von Alkohol bildet sich Jodoform.

Bei der quantitativen Bestimmung des Alkohols muß der Essig (500 ccm) vor der Destillation genau neutralisiert werden; das Destillat wird noch einer zweiten Destillation unterworfen und auf 100 ccm aufgefüllt. Bestimmung des spezifischen Gewichts, Alkoholtab. von Windisch; Division durch 5.

10. **Prüfung auf Aldehyd.** Siehe bei „Spiritus".

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

11. **Weinstein, freie Weinsäure, Dextrin.** Wie bei „Wein".

12. **Ermittelung 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), Glyzerin, Weinstein, freie Weinsäure, Äpfelsäure, Dextrin. Über den Nachweis und die Bestimmung dieser Substanzen vergl. unter „Wein".

Als Anhaltspunkte für die Ermittelung 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.

[1] Forschungsber. 1897. **4**, 8.

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 Glyzerin und zuweilen freie Weinsäure.[1]

Obstessige enthalten gewöhnlich noch freie Apfelsäure.[2]

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

Holzessige können an der eventuellen Gegenwart von Phenolen, Kreosot etc. 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.

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 4 %, keinesfalls unter 3.5 % Essigsäurehydrat enthalten, Doppelessig mindestens 7.0 %, dreifacher Essig oder Essigsprit mindestens 10.5 %.

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 etc.).

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

6. Weinessig muß unter Verwendung von mindestens 20 % eines den gesetzlichen Bestimmungen entsprechenden Weines hergestellt sein, demnach (unter Annahme eines Minimalextraktgehaltes von 1.6 % für Wein) einen Extraktgehalt von mindestens 0.35—0.4 % besitzen.[3]

---

[1] Vergl. H. Weigmann, Rep. anal. Chem. 1886. **6**, 402; H. Eckenroth, Pharm. Ztg. 1889. **34**, 14. — [2] 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; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 954; R. E. Doolittle und W. H. Hess, Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. **22**, 218; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 719. — [3] Vergl. K. Farnsteiner, Forschungsber. 1896. **3**, 54.

7. Die Frage, ob Bier-, Wein-, Sprit- etc. 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.

Die alkoholischen Genußmittel.

1. Bier.

Literatur: A. Jörgensen, 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.

Unter „Bier" sind nur durch weinige Gärung ohne Destillation erzeugte und noch in einem gewissen Stadium der Nachgärung befindliche Getränke schlechthin aus Malz (Gerste), Hopfen, Hefe und Wasser zu verstehen. Alle übrigen aus sonstigen Materialien erzeugten Getränke dürfen nur unter anderen, sie bestimmt unterscheidenden Bezeichnungen, z. B. „Reisbier" verkauft werden.[1]

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).[2]

Gutes Brauwasser soll nach Lintner[3] 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),

[1] Reichsgesetz, betr. den Verkehr mit Nahrungsmitteln etc. Mit Einleitung, Erläuterungen etc. v. A. Zinn (2. Aufl. von R. Haas) p. 121. — [2] Nicht jedes gute Brauwasser besitzt die Eigenschaften eines guten Trinkwassers. — [3] Ztschr. f. d. gesamte Brauwesen 1879, 62; 1880, 2.

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 Magnesiakarbonate enthalten, verlangsamen und beeinträchtigen das Quellen und Keimen der Gerste; nachteilig auf den Keimungsprozeß wirken Natrium, besonders aber Calcium- und Magnesiumchlorid.[1] 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 (Prior[2]).

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.

Vor allem muß das im Brauereibetriebe zu verwendende Wasser — besonders bei den Operationen, wo dasselbe nicht gekocht wird (Wässern des Hefe, Reinigen der Bottiche etc.) — 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.[3]

Es ist demnach jedes Wasser, welches klar, farb- und geruchlos ist, nicht übermäßig viel Chlornatrium, Chlorcalcium und Chlormagnesium enthält und frei von Eisen ist, als für Brauzwecke geeignet anzusehen. Die mäßig harten Wässer, 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[4]:

1. Die Extraktausbeute wird dadurch wesentlich vermindert; 2. der Gehalt der Würze an Protenoiden 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.

---

[1] Ztschr. ges. Brauw. 1878, 33. 373; 1880, 7; 1881, 130. — [2] Prior, Chemie und Physiologie des Malzes und des Bieres. Leipzig 1896, 96. 286. — [3] Ztschr. ges. Brauw. 1888, 1; Prior l. c. 15. — [4] Der Bierbrauer 1876, 241.

2. Die Gerste.

Von den verschiedenen Gerstensorten hat für die Bierbereitung die zweizeilige Gerste (Hordeum distichum) die größte Bedeutung.

Eine gute Braugerste soll ein glänzendes Aussehen und weiße Farbe besitzen, gleichmäßig reif, gleichwüchsig und völlig trocken sein; sie soll dünnhülsig sein und aus kurzen, bauchigen Körnern bestehen; sie soll frei sein von beschädigten und 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 König[1]: 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% (305 Analysen).

C. J. Lintner[2] 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 mehligen. Stickstoff- (Chilisalpeter-) und Phosphorsäuredüngung erhöhen den N-Gehalt der Gerste; bei Braugersten ist aber ein niedriger N-Gehalt erwünscht. Fr. Farsky[3] 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[4] teilt folgende von M. Märker ausgeführten Analysen von normaler und beregneter Gerste mit:

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

[1] König l. c. I, 494—505; II, 467. — [2] l. c. 3. — [3] Woch. f. Brauerei 1886. 3, 610. — [4] J. König l. c. II, 469.

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

Die Protein- oder Stickstoffsubstanzen der Gerste bestehen aus: Glutenkasein, Glutenfibrin, Mucedin und Albumin; die beiden letzteren sind in Wasser löslich (Mucedin schwerer), die beiden ersten in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. Der Gehalt der Gerste an löslichen Eiweißkörpern liegt zwischen 3 und 8 %.

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[1] entdeckte Glykase wurde eingehend studiert von R. Géduld[2] und von M. W. Beyerink.[3]

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

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 etc.	Maltose	Dextrin	Stärke etc.
1.51 %	6.39 %	59.09 %	1.76 %	7.43 %	67.75 %

Siehe auch G. Düll, 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[4] 13.62 % freie Fettsäuren, 77.78 % Neutralfett, 4.24 % Lecithin und 6.08 % Cholesterin bezw. Phytosterin gefunden.

Die Acidität eines wäßrigen Gerstenauszuges, welche früher ihrem Gehalte an Milchsäure zugeschrieben wurde, fand E. Prior[5] 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. 231.

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

[1] Ztschr. f. d. ges. Brauwesen. 1886. **8**, 257; nach Rev. universelle de la Brasserie. — [2] Wochenschr. f. Br. 1891. **12**, 545; nach Destill. française. — [3] Ctrlbl. f. Bakt. u. Paras. 1895. II. Abt. 221. — [4] Ztschr. f. d. ges. Brauwesen 1886. **8**, 175. — [5] Bayr. Brauerjournal 1896. **5**, 181; Prior l. c. 40.

mäßig an, bedeckt mit einer Glasglocke und läßt bei 15—20° C. drei 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.

4. **Asche, Phosphorsäure.** Verbrennen der zur Trockensubstanz (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° erhitzten (Unlöslichmachung der Kieselsäure) und mit verdünnter Salpetersäure aufgenommenen Asche kann man die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmen.

5. **Bestimmung des Stärkemehls.** 3 g der fein gemahlenen 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 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt (Überführung der Stärke in Dextrose). Man läßt dann erkalten, neutralisiert mit Natronlauge — die Flüssigkeit muß noch schwach sauer reagieren — und füllt auf 500 ccm auf. Zur Bestimmung des Zuckers verfährt man nun wie bei der Dextrosebestimmung nach Allihn: 60 ccm Fehlingsche Lösung, 60 ccm Wasser, 25 ccm Zuckerlösung werden 2 Minuten lang gekocht etc. Dextrose × 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° C. abgekühlt, mit 5 g Malzextrakt (100 g Grünmalz auf 500 ccm

Wasser) versetzt und 20 Minuten zur Verflüssigung des Stärkemehls in einem Wasserbad bei 70° C. gehalten. Alsdann fügt man 5 ccm 1 proz. Weinsäure hinzu, bringt das mit einem Metallschälchen zugedeckte Gefäß in einen Soxhletschen Dampftopf und erhitzt $^1/_2$ Stunde auf drei Atmosphären. Nach dem Erkalten und Öffnen des Dampftopfes senkt man das Gefäß wieder in das 70° warme Wasserbad und versetzt den Inhalt mit 5 ccm Malzextrakt; nach 20 Minuten ist alles Stärkemehl sicher gelöst; man spült den Inhalt in einen 250 ccm-Kolben, filtriert nach $^1/_4$ 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. 98.

6. **Stickstoff.** Nach Kjeldahl in 1—2 g gepulverter Substanz. Vergl. S. 88. Beim Abdestillieren des Ammoniaks werden 15—20 ccm Normal-Schwefelsäure vorgelegt. Die nicht an NH_3 gebundene Säure titriert man mit $^1/_2$- oder $^1/_4$-Normallauge zurück.

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

7. **Bestimmung des Eiweißstickstoffes.** Nach Stutzer.[1] 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 (stärkemehlreiche Substanzen 10 Minuten lang im Wasserbad), 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 $N \times 6.25$ = Eiweiß.

Kupferoxydhydrat zur Eiweißbestimmung nach Stutzer:

100 g $CuSO_4$ werden mit 5 Liter H_2O gelöst und 2.5 ccm Glyzerin zugesetzt; dann fällt man das $Cu(OH)_2$ mit so viel verdünnter NaOH, daß die Flüssigkeit eben alkalisch reagiert. Der Niederschlag wird abfiltriert, in einer Schale mit Wasser, das pro Liter 5 g Glyzerin 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 % Glyzerin zugemischt ist, verrieben, so daß er eine gleichmäßige, mit einer Pipette aufsaugbare Masse bildet; in 10 ccm wird der Gehalt an $Cu(OH)_2$ quantitativ bestimmt und das Ganze in gut verschließbare Flaschen gebracht. Die Masse soll in 10 ccm 0.3—0.4 g $Cu(OH)_2$ enthalten.

[1] Journ. f. Landw. 1881, 473; Repert. anal. Chem. 1885. 5, 162.

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 feingemahlenen Kornes mit wenig Wasser zu einem dicken Brei, verdünnt auf 500 ccm, erwärmt 4 Stunden bei 50° C. im Wasserbad und füllt nach dem Erkalten zu 1 l auf. In 50 ccm des Filtrates wird der N nach Kjeldahl bestimmt.

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 stattgefundener Schwefelung behandelt man 20 g feingemahlener Gerste in einem Kolben $^1/_2$ 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 schwefliger 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 Kohlensäurestrome destilliert. Auffangen des Destillates in Jodlösung; Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure; Fällung mit Chlorbaryum.

$BaSO_4 \times 0.27439 = SO_2$.

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

3. Der Hopfen.

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

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

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:[1]

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 %.

Die Zusammensetzung desselben ist:[2]

	Flücht. Öl	Hopfenharz	Hopfenbitter	Wachs	Gerbsäure	Sonstige Stoffe
Nach Payer und Chevalier	2.0	55.0	10.3	—	5.0	32.7
Nach Joes	—	30.0	9.2	10.0	4.2	46.6

Von den spezifischen Bestandteilen des Hopfens sind zu erwähnen:

a) Das Hopfenöl, ein bei der Destillation mit dem Wasserdampf übergehendes aromatisches Öl, das vorwiegend in dem Hopfenmehl seinen Sitz hat und nach Personne aus Valerol und einem Kohlenwasserstoff besteht. Beim Aufbewahren des Hopfens geht das erstere in Valerian-

[1] Moritz und Morris, Handb. d. Brauwissenschaft, 174. — [2] J. König l. c. II, 831.

säure über, das dem alten Hopfen den eigenartigen käsigen Geruch verleiht. Der Gehalt des Hopfens an Hopfenöl wird zu 0.2—0.8% angegeben.

Vergl. A. C. Chapmann, Journ. of the Fed. Ind. of Brewing 1898; Ztschr. f. d. ges. Brauwesen 1898. **21**, 339.

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. — G. Barth, Chemische Studien über die Bitterstoffe des Hopfens. Ztschr. f. d. ges. Brauwesen 1900. **23**, 504. 554. 572. 594. (Hier auch die frühere Literatur!)

c) Die Hopfenharze. Auch von diesen sind verschiedene zu unterscheiden. M. Hayduck[1] 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 1.38 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[2] wiesen in Hopfenauszügen Cholin nach. A. Bungener[3] fand im Hopfen etwa 1% Asparagin.

Die Hopfen-Asche ist besonders reich an Kali (16.30 bis 51.60%) und Phosphorsäure (9.20—22.60%). J. Brand[4] 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%.

[1] Wochenschr. f. Br. 1888. **5**, 937; Hilgers Vierteljahrsschr. 1888. **3**, 421. — [2] Berl. Ber. 1885. **18**, 717. — [3] Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1885. **7**, 267. — [4] Das. 1892. **14**, 426.

Siehe noch: Lermer und Holzner, Beiträge zur Kenntnis des Hopfens. Ztschr. f. d. ges. Brauwesen 1893. **15**, 259; 1894. **16**, 179; 1895. **17**, 83. 93. 105. — M. Greshoff, Chemische Studien des Hopfens. Inaug.-Diss. Jena 1885. — H. Zirngibl, Die Feinde des Hopfens aus d. Tier- u. Pflanzenreiche. Berlin bei P. Parey.

Über die Behandlung und Konservierung des Hopfens siehe E. Prior l. 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:[1] 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 $KMnO_4$ in 1 l H_2O.

b) Indigolösung: 10 g indigoschwefelsaures Natron wird in 1 l H_2SO_4 (1:5) gebracht, dazu 1 l destilliertes H_2O gegeben, stark geschüttelt, bis Lösung erfolgt ist, dann filtriert. Die Beziehung zwischen Indigolösung und $KMnO_4$-Lösung wird ermittelt, indem man 20 ccm Indigolösung mit $^3/_4$ l Wasser versetzt und mit $KMnO_4$-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 $KMnO_4$-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 l Wasser und bestimmt den Gesamt-$KMnO_4$-Verbrauch von 10 ccm dieser Lösung unter Zusatz von 20 ccm Indigolösung (und $^3/_4$ l H_2O), deren bekannter Reduktionswert (s. oben) abzuziehen ist.

Ferner bestimmt man den $KMnO_4$-Verbrauch der Tanninlösung nach dem Behandeln mit Hautpulver, indem man 50 ccm Tanninlösung mit 3 g Hautpulver, das zuvor eingeweicht und dann wieder gut ausgepreßt war, unter öfterem Schütteln (in einem Stöpselglase) 18—20 Stdn. behandelt, dann filtriert und 10 ccm

[1] Ber. üb. die Verhandl. der Kommission zur Feststellung einer einheitlichen Methode d. Gerbstoffbestimmung. Berlin 1883; Ztschr. anal. Chem. 1886. **25**, 121.

des Filtrates mit $KMnO_4$ und Indigo titriert. Beträgt der $KMnO_4$-Verbrauch des Hautfiltrates nicht mehr als 10% des Gesamt-$KMnO_4$-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-$KMnO_4$-Verbrauch) den Titer nach Trockensubstanz des Tannins; der so erhaltene Titer gibt, mit 1.05 multipliziert, den wahren Titer der $KMnO_4$-Lösung für Gerbstoff.

Ausführung der Titration. Neubauer läßt das Chamäleon anfangs langsam (1 Tropfen in der Sekunde) zufließen unter fortwährendem heftigen 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 $KMnO_4$-Lösung langsamer zu, bis die Flüssigkeit rein gelb wird. — v. Schröder läßt anfangs immer 1 ccm $KMnO_4$-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 $KMnO_4$-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 ½ 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 Hautpulver. Die Differenz beider Ergebnisse gibt den $KMnO_4$-Verbrauch, welcher der vorhandenen Gerbstoffmenge entspricht.

Andere Verfahren der Gerbstoffbestimmung siehe: Ed. Kokosinsky, Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1890. **12,** 571; Moritz und 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 etc. 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.[1]) Eine gute Durchschnittsprobe, 10—20 g, wird nach dem Trocknen über einem

[1] Wiener landw. Ztg. 1875, Nr. 44.

Haarsiebe mit 0.5 mm weiten Löchern mittels Pinzetten zerpflückt; die Fruchtspindeln und Stiele werden in Glasschälchen einzeln gesammelt, die Deckblätter läßt man einzeln auf das Sieb fallen, das auf schwarzem Glanzpapier steht. Die abgezupften Deckblätter werden im Siebe mit einem weichen Haarpinsel 5—10 Minuten abgebürstet, wobei das Lupulin durch das Sieb fällt. Nun werden die einzelnen Teile gewogen.

Um den Lupulingehalt genauer zu erfahren, kann man nach F. Reinitzer[1] das nach der Haberlandtschen Methode gesammelte Lupulin inkl. Hülsen in einem Wägegläschen 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 Wägeglas 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 mehlreich 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 rauh und kratzig, nicht sauer und fremdartig. Die Blätter des Hopfens sollen eng und fest aneinanderliegen; offene Zapfen sind unreif; beim Pressen in der Hand sollen sich die Zapfen zusammenballen (Harzreichtum).

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 zusammengeschrumpft und runzlich, ihr Inhalt dicker und dunkler.

Bezüglich der Beurteilung des chemischen Befundes sei noch angeführt:

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

[1] Allgem. Br.- u. Hopfenztg. 1889, 1335; E. Prior l. c. 265.

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 unterscheide, 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 etc. Der Wassergehalt der Hefe beträgt 75—83%.

C. Nägeli und O. Loew[1] fanden folgende Zusammensetzung für die Trockensubstanz einer untergärigen Hefe mit 8% N:

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

[1] Ann. de Chem. 1878. **193**, 322.

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.[1]

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

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2.$$

Bei Sauerstoffabschluß und bei Gegenwart kräftiger Hefe sind Alkohol und Kohlensäure die einzigen Produkte der Gärung; beim Absterben der Hefe aber entstehen die Nebenprodukte Glyzerin, Bernsteinsäure etc. (Brefeld[2], L. v. Udránszky[3]); 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_2 gebildet werden; C. J. N. Balling erhielt aber aus 100 Malzextrakt: 48.391 Alkohol, 46.285 CO_2, 5.324 Hefe. Auf 1 Gewichtsteil Alkohol berechnet, erhält man also folgende Verhältnisse:

$$1 \text{ Alkohol} = 2.0665 \text{ Malz} = 0.9565\ CO_2 = 0.1100 \text{ Hefe}.$$

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 etc. erstes Gesetz. Eine durch wilde Hefe verunreinigte, entartete Hefe muß durch neue ersetzt werden.

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

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 etc.) Verwendung finden, können wir hier nur erwähnen.[1]

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 etc.) hervorzurufen im stande ist. Es gelang ihm durch Abänderung der bis dahin benutzten Reinzuchtmethoden (Nägelis Verdünnungsmethode, Kochs Gelatineplattenmethode etc.) 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 bestehender 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 l. c.

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. etc.

Durch die neueren Untersuchungen von E. Buchner sind die älteren Theorien von Liebig, Pasteur, C. v. Nägeli etc., nach denen die Gärung von dem lebenden Plasma der Hefenzelle untrennbar war, umgestoßen. Die Zerlegung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure ist

[1] Vergl. Märker, D. Flußsäureverfahren in d. Spiritusfabrikation. Berlin 1891.

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. Glyzerin dem ursprünglichen Preßsaft gegenüber eine kaum geschwächte Gärkraft aufzuweisen hat.

Näheres über E. Buchners Arbeiten siehe referiert im Jahresberichte für Agrikulturchemie, sowie in der Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.

Prüfung der Hefe.

1. Über die **mikroskopische Prüfung** der Hefe (Hefenreinzucht) siehe: A. Jörgensen, Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie; E. Prior l. c. 530; Moritz und Morris l. c. 290; J. König, Die menschlichen Nahrungs- und Genußmittel; J. König, Die Untersuchung landwirtschaftlicher und gewerblicher wichtiger Stoffe.

2. **Prüfung der Hefe auf Gärkraft.**

Nach Meißl[1] 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 Erlenmayersches 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. Gärventils, 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_2 ausgesogen und der Apparat gewogen. Der Gewichtsverlust ist die durch die Gärung entwickelte Kohlensäure. Diese mit 100 multipliziert und durch 1.75 dividiert, ergibt die Prozente Gärkraft, bezogen auf eine Normalhefe, d. h. eine solche, die unter gleichen Umständen 1 l CO_2 = 1.75 g liefert.

[1] Ztschr. f. d. ges. Brauwesen 1884. **6**, 312; cf. Will, Die Prüfung der Hefe auf Gärkraft. Ber. üb. d. 8. Vers. d. fr. Vereinig. bayr. Chemie in Würzburg, 72.

B. Der Brauprozeß.

Die Bierbereitung zerfällt in 1. die Malzbereitung (Einweichen, Keimenlassen, Darren der Gerste), 2. die Herstellung der Würze (Maischen, Kochen und Hopfen, Kühlen), 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, unten konisch verjüngt) befindliche Wasser von 10—12° 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 etc.) der Körner zwischen 2—4 Tagen. Wenn sich die Körner zwischen den Fingern leicht zerdrücken lassen, wird das Wasser aus dem Quellstock abgelassen.

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 Stdn. umgeschaufelt und nach etwa 36 Stdn., 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 $^2/_3$—$^3/_4$ der Länge des Kornes erreicht hat (nach 7—9 Tagen). Je kürzer der Wurzelkeim geblieben ist (er hat meist die 1—$1^1/_2$ 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 frischen 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 Glukase, 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 Brown und H. Morris ist in keimender Gerste noch ein celluloselösendes 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 zu stande 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.

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, künstlich erzeugte Temperatur (in Darren mit allmählich steigender Temperatur bis 100° C.)[1] 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.

Die Vorrichtungen zum Trocknen des Malzes, die Darren bestehen im wesentlichen aus zwei Teilen, der Darrfläche (siebähnlich durchlöcherten 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.

[1] 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.

Farbmalz wird bereitet durch Rösten des Malzes in Rösttrommeln bei 170—200° C. (Bildung von Karamel, Assamar etc.).

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

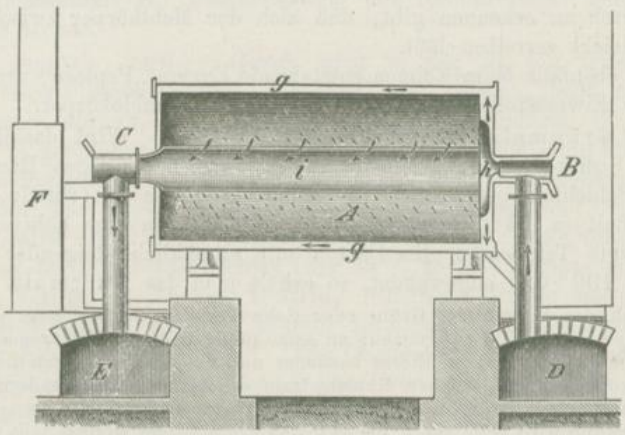

Fig. 14.

des Keimgutes bestimmte Raum die Form eines viereckigen, offenen Kastens oder die einer Trommel besitzt, unterscheidet man die Kastenmälzerei (Saladinsche Mälzerei) oder die Trommelmälzerei (Gallandsche Mälzerei).

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 berieselte Kokstürme geleitete, feuchte, auf ca. 15° C. temperierte Luft gedrückt, welche dann das Keimgut durchstreicht; die kohlensäurereiche 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 ist. In der Achse des Zylinders liegt ein ebenfalls gelochtes Mittelrohr *i*. Der

Raum zwischen den Zylindern bildet die Luftkammer h, welche mit der Luftzuleitung D in Verbindung steht, wogegen das Mittelrohr mit der Luftabsaugeleitung 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 Minuten einmal herumdrehbar ist. (Siehe Fig. 14.)

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.

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 zur Malzuntersuchung nach den Beschlüssen des Wiener Kongresses im Jahre 1898.[1]

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 überzuschaufeln. 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 Korkstöpsel oder Patentverschluß, Pulvergläser mit eingeriebenem Stöpsel, Konservengläser oder auch gut verschraubte oder mit Pfropfen verschlossene Blechgefäße sind dazu geeignet. Kartons oder

[1] Ztschr. f. d. ges. Brauwesen 1898. **21**.

Papiersäcke oder Holzschachteln sind ausgeschlossen.[1] Für längere Aufbewahrung sind die Proben vor Licht zu schützen.

C. Bezeichnung der Proben.

Jede Malzprobe ist mit einer Etikette zu versehen und in einer jede Verwechslung ausschließenden Weise zu bezeichnen.

D. 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).

E. Untersuchung.

I. Mechanische Analyse.

a) Hektolitergewicht. Dasselbe ist mit der Reichswage (der von der deutschen Normal-Aichungskommission eingeführten Getreidewage) festzustellen. Auch die Brauersche Getreidewage ist zulässig.

b) Gewicht von 1000 Körnern. Das erhaltene Gewicht ist auf Malztrockensubstanz zu berechnen.

c) Größe der Körner. Dieselbe ist mittels einer 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, Grohbecker). Es wird in Prozenten angegeben der Gehalt an glasigen, halbglasigen, mehligen, licht gebräunten und stark gebräunten Mehlkörpern; neben der Schnittprobe ist auch die Prüfung mit dem Diaphanoskop zulässig.

e) Die Blattkeimentwicklung ist mindestens an 200 Körnern festzustellen. Es werden in Prozenten angegeben: 1. nicht gekeimte Körner, 2. Blattkeime unter $^1/_2$ Kornlänge, 3. Blattkeime von $^1/_2$ Kornlänge, 4. Blattkeime von $^2/_3$ Kornlänge, 5. Blattkeime von $^3/_4$ Kornlänge, 6. Blattkeime von $^1/_1$ Kornlänge und darüber.

f) Reinheit des Malzes: verletzte Körner, Schimmel, Unkraut, sonstige Verunreinigungen; desgleichen wird der Geruch im Attest angegeben.

II. Chemische Untersuchung.

a) Wassergehalt. Zur Bestimmung des Wassergehaltes im lufttrocknen Malze werden ca. 5 g Malz zerkleinert und in einem Wäge-

[1] Im Falle der ausnahmsweisen Untersuchung einer in solcher Verpackung eingegangenen Probe ist dies im Untersuchungsberichte besonders zu vermerken.

gläschen im gut ventilierten Trockenschranke bei einer Maximaltemperatur von 105° C. getrocknet. Es empfiehlt sich, in der ersten Stunde die Temperatur des Trockenschrankes nicht über 80° C. zu steigern; bei sichtlich feuchtem Malze ist dies unerläßlich. Die Trocknung soll in vier Stunden beendigt sein. Das Trocknen kann auch im Soxhletschen Trockenapparate oder im Trommelwasserbade vorgenommen werden. Die Wägegläschen mit eingeriebenem Stöpsel sollen bei ca. 5—6 ccm Höhe eine lichte Bodenfläche von 3.5 cm besitzen.

Für den Wassergehalt ist eine Differenz von 0.25% zulässig.

Zum Maischversuch, sowie überhaupt zur Analyse werden 120 bis 150 g Malz auf einer Mühle fein gemahlen, so daß Hülsenteile nicht mehr sichtbar sind und Gries nicht mehr vorhanden ist.[1] Dieses Mehl ist in einem Pulverglase mit eingeriebenem Stöpsel für die Analyse aufzubewahren; jedoch ist eine über 8 Tage sich erstreckende Aufbewahrung von Malzmehl nicht angezeigt.

Da beim Mahlen der Wassergehalt der ursprünglichen Substanz sich oft ganz wesentlich ändert, ist vor der Analyse der Wassergehalt des Mehles zu bestimmen.

b) Extraktbereitung. 50 g Malzmehl werden in einem tarierten Kupfer-, Nickel-, Aluminium- oder Glasbecher mit 200 ccm 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 bis zur Verzuckerung, mindestens aber 1 Stunde, verweilt.

Während des ganzen Maischprozesses muß langsam und gleichmäßig gerührt werden, wozu man sich einer langsam arbeitenden mechanischen Rührvorrichtung bedienen soll. Starkes Rühren ist unzweckmäßig. Die Zeit, wann die Maische 70° C. erreicht hat, wird notiert und von da an bis zur vollständigen Auflösung der Maische 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, oder bei notorisch schlecht verzuckernden Malzen von zehn zu zehn Minuten, je eine Probe. Man bringt zu diesem Zweck mittels Glasstabes einen Tropfen Maische auf eine Gipslamelle oder weiße Porzellanplatte und setzt einen Tropfen Jodlösung zu.

Die Jodlösung wird bereitet durch Auflösen von 2.5 g Jod und 5 g Jodkalium in einem Liter Wasser.

Die Verzuckerung ist als beendigt anzusehen, wenn die Jodreaktion nur mehr schwach rötlich oder rein gelb bis bräunlich erscheint. Dunkle Malze geben immer noch eine schwach rötliche Reaktion.

[1] Es wird die Märkersche Mühle vom Mechaniker Dreefs in Halle empfohlen; doch kann auch jede andere genügenden Feinheitsgrad erzielende Mühle Verwendung finden.

Die Zeitdauer von dem Momente an, in welchem die Maische 70° C. erreicht hat, bis zum Eintritt der vollständigen Verzuckerung wird als Verzuckerungszeit in 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 durch Einstellen in Eiswasser rasch auf ca. 15° 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.

Zur Filtration sind Doppeltrichter zu empfehlen.

Die Ablaufzeit allgemein, ob rasch oder langsam ablaufend, wird angegeben. Die Würze kann glänzend, klar, opalisierend, schwach oder stark getrübt ablaufen. Die gewonnene Würze dient zur Ermittelung des Extraktes und der näheren Extraktbestandteile.

c) Extraktbestimmung. Die Dichte der Würze wird bei 15° C. mit dem langhalsigen, mit Marke oder Skala versehenen (Reischauer-Aubryschen) Pyknometer bestimmt und aus der Tabelle der Extraktgehalt entnommen.

Als Extrakttabelle dient die nach der amtlichen Tafel der Kaiserlichen Normal-Aichungskommission von Dr. C. Windisch berechnete „Tafel zur Ermittelung des Zuckergehaltes wäßriger Zuckerlösungen aus der Dichte bei 15° C., zugleich Extrakttafel für die Untersuchung von Bier, Süßweinen, Likören, Fruchtsäften etc.“[1] — Das Spindeln der Würze ist unzulässig.

Die Westphalsche Wage kann gleichfalls zur Feststellung der Dichte der Würze benutzt werden, ist aber durch das Pyknometer genau zu kontrollieren. Desgleichen ist der Wasserwert der Pyknometer von Zeit zu Zeit festzustellen. Der Extraktgehalt ist sowohl auf das lufttrockne Malz unter Zugrundlage des ad IIa gefundenen Wassergehaltes, als auch auf Malztrockensubstanz zu berechnen. Im Atteste werden beide Werte auf $^1/_{10}$ % abgerundet angegeben.

Den Extraktgehalt des lufttrocknen Malzes berechnet man wie folgt: Der Wassergehalt des Malzes habe z. B. 8% betragen. Die angewandten 50 g Malz bestehen also aus 46 g Trockensubstanz und 4 g H_2O. Das Gesamtgewicht der Maische beträgt 450 g, bestehend aus 404 g H_2O und 46 g Malztrockensubstanz. Der Extraktgehalt der Würze wurde gefunden zu 8%; ihr Wassergehalt ist also 92%. Die Extraktmenge von 50 g Malz erfährt man nun aus folgender Gleichung: $92:404 = 8:x$; $x = 35.13$; in Prozenten $35.13 \times 2 = 70.26$%

[1] Berlin — Verlag von Julius Springer, 1896; siehe Tab. VII a. E. d. B.

Extraktausbeute; in der Malztrockensubstanz $\frac{70.26 \times 100}{92} = 76.37\,\%$ Extraktausbeute.

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

Für den Extraktgehalt ist eine Differenz von 0.5 % zulässig.

An Stelle der Verwendung des Feinmehles und der Extraktprozente nach der Tabelle von Windisch bei 15° C. wird auch noch das früher übliche Grobschrot verwendet und die Extraktprozente werden der Ballingschen Tabelle (bei 14° R. = 17.5° C.) entnommen. Vergl. Wochenschr. f. Br. 1901. **18**, 353; hier auch die Begründung; ferner W. Windisch, das. 1902. **19**, 123 u. f.

d) Farbe der Würze. Dieselbe kann durch Vergleich mit geeigneten Farbgläsern oder einem Flüssigkeitskolorimeter (nicht aber mit Stammers Farbenmaß) festgestellt werden.

Als Ausgangspunkt für die Farbebestimmung dient $\frac{n}{100}$ Jodlösung (1.27 g Jod, 4 g Jodkali i. L.), und wird dieselbe ausgedrückt in Kubikzentimetern dieser Lösung für 100 ccm Wasser, entsprechend der Farbe einer 10 proz. Würze. 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. Die Zuckerbestimmung in der Würze ist gewichtsanalytisch auszuführen mit der im Verhältnis von 30 ccm auf 200 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 Niederschlag 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 (x % Maltose in der Malztrockensubstanz).

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 lichtes Malz 1 : 0.45—0.50.

Die Bestimmung anderer Zuckerarten in der Würze ist zur Zeit nicht angezeigt. Sollte eine Trennung der Zuckerarten und Angaben

[1] NM = Extrakt minus Maltose.

der Mengenverhältnisse in besonderen Fällen gewünscht werden, so ist die Methode, nach welcher die Trennung und Bestimmung erfolgte, im Berichte anzugeben.

f) Das Fermentativvermögen wird nur auf spezielles Verlangen ausgeführt und dabei die von C. J. Lintner modifizierte Kjeldahlsche Methode verwendet.

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.

Fig. 15.

Man löst nun 2 g dieser Stärke in 100 ccm Wasser (Normalstärkelösung); ferner extrahiert man 25 g Malz (Darrmalz fein gemahlen, Grünmalz sorgfältig zerquetscht) 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit 500 ccm Wasser und filtriert. Bei Grünmalz verdünnt man (zur Erreichung größerer Genauigkeit) zweckmäßig auf das doppelte, bei sehr diastasereichen Malzen auf das dreifache Volum.

Dann gibt man je 10 ccm der Normalstärkelösung in 10 Reagierröhrchen (Reischauerscher Stern, Fig. 15), läßt der Reihe nach 0.1, 0.2, 0.3 ... bis zu 1.0 ccm Malzlösung zufließen, schüttelt gut durch und läßt bei Zimmertemperatur 1 Stunde lang die Diastase einwirken. Darauf werden in jedes Röhrchen 5 ccm Fehlingsche 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_2O 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 etc. Dasselbe wird auf Malztrockensubstanz berechnet.

Gutes Grünmalz hat ein Fermentativvermögen = bis zu 80,
bayrisches Darrmalz „ „ „ = 15—20,
lichtes Malz „ „ „ = 25—30.

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 Stdn. bei Zimmertemperatur digeriert; dann wird filtriert und in 50 ccm des wäßrigen Auszuges durch Titration mit $^1/_{10}$ Normallauge unter Verwendung von rotem Phenolphtalein 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 $^1/_{10}$ N.-Alkali = 0.009 Milchsäure.

F. Ausdruck der Analysenresultate.

Es wurde vereinbart, die analytischen Zahlenergebnisse in Gewichtsprozenten des Malzes auszudrücken (mit Ausnahme der unter E II d angeführten Farbebestimmung) und ein einheitliches Formular für den Untersuchungsbericht zu verwenden.

Zur Untersuchung von Farbmalz bedient man sich der gleichen Methode.

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

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. Br.- u. Hopfenztg.; Ztschr. f. Nahr.-Hyg. 1895, 203 (Über schimmeliges Malz); desgl. F. E. Lott, Journ. Feder. Inst. Brew. 1899. **5**, 1; Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1899. **22**, 276.

2. Herstellung der Würze.

Durch Behandeln des geschrotenen 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 so viel kochendes Wasser zugegeben, daß die Temperatur von ca. 35° erreicht ist und 2—4 Stunden stehen gelassen. Nun zieht man $^1/_3$ 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 $^1/_2$ stündigem Kochen wieder in den Maischbottich, wodurch die Temperatur seines Inhaltes auf 50—54° C. steigt. Nach innigem Mischen wird sogleich wieder $^1/_3$ der Maische, die zweite Dickmaische, in die Pfanne abgezogen, gekocht wie bei der ersten Dickmaische und zurückgeführt, wodurch die Temperatur der Maische auf 65° steigt; nach einigem Absitzen wird ein dünnflüssiger Teil der Maische, die Lautermaische, nochmals gekocht und zurück-

geführt, wobei die Abmaischtemperatur von 75° C. erreicht wird, bei welcher die Maische $^1/_2$ bis 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—$1^1/_2$ 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 dtsche. Bierbr.):

	Wasser	In der Trockensubstanz:						
		Roh-protein	Rohfett	N-freie Extr.-St.	Rohfaser	Asche	P_2O_5	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[1], und gelangt dann sofort auf Kühl-

[1] Der Hopfen wird mit heißem Wasser ausgewaschen und schließlich ausgepreßt. Der Rückstand dient als Dünge-, selten als Futtermittel.

apparate, Kühlschiffe (große flache Gefäße aus verzinntem 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.

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 geschrotenen 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[1], in lösliche Modifikationen übergeführt. Nach Beendigung des Maischprozesses sind als Endprodukte mindestens zwei Achroodextrine, ferner Maltose und vielleicht auch Metamaltose vorhanden.

[1] Vergl. E. Prior l. c. 129.

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[1] geht hervor, daß der komplizierte Vorgang des Stärkeabbaues durch die vereinte Tätigkeit mehrerer (mindestens 3) Enzyme zu stande 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 Malz gewonnenen löslichen Stoffe kann 65—82% der Malztrockensubstanz betragen. Ein Kochsalzgehalt des Wassers (20—35 g pro 100 000 T.) erhöht die Extraktausbeute um etwa 9%, Sodazusatz vermindert die Ausbeute (Moritz[2]).

Durch das Kochen der Würze unter Hopfenzusatz wird vor allem die Fermentwirkung der Diastase und der übrigen Fermente vernichtet, die Würze konzentriert und zugleich die gerinnbaren Eiweißstoffe zur Abscheidung gebracht, zum Teil in Verbindung mit der Gerbsäure des Hopfens; gleichzeitig aber werden dem Hopfen das Hopfenbitter, das Hopfenöl und Harz entzogen, Bestandteile, welche die Konservierung des Bieres wesentlich fördern, indem sie Spaltpilzgärungen zurückhalten und ihm den beliebten aromatischen, bitteren Geschmack verleihen.

Nach J. Hanamann[3] 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.

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 aräometrischem Wege mittels des Ballingschen Saccharometers, welches die Gewichtsprozente Rohrzucker in einer Rohrzuckerlösung von 14° R. angibt.

Im Laboratorium ermittelt man das spezifische Gewicht der Würze mittels des Pyknometers und liest die zugehörigen Extraktprozente aus Tabellen (Balling, Schulze, Windisch) ab. Vergl. bei „Malz".

[1] Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1898. **21**, 195. 611. 633. — [2] Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1886. **8**, 496. — [3] Allgem. Br.- u. Hopfenztg. 1889, 4.

Über die Bestimmung der Maltose, Dextrine etc. siehe bei „Malz" bezw. „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 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 etc.) und ein Teil der Kohlensäure bleiben in der Flüssigkeit gelöst, wogegen ein Teil des Hopfenharzes ausgeschieden wird; auch ein Teil der Stickstoffsubstanzen wird noch ausgeschieden, ein anderer Teil als 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 etc. 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 Schenkbieren höchstens um 0.2%, bei Lagerbieren 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, und zwar erhält man die scheinbare Attenuation durch Subtraktion der Saccharometeranzeige der vergorenen Flüssigkeit von derjenigen der ursprünglichen Würze; die wirkliche Attenuation ergibt die Saccharometeranzeige der vom Alkohol befreiten und wieder aufgefüllten Flüssigkeit. Das Verhältnis des verschwundenen Extraktes (scheinbare Attenuation) zum ursprünglichen 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 etc. zu suchen ist.

Wenn die Hauptgärung vorüber ist, wird das Jung- oder grüne, das zum Fassen reife Bier vom Gärbottich auf Lagerfässer ge-

schlaucht. Zuvor wird noch die auf der Oberfläche schwimmende braune Decke (Hopfenharz etc.) 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 (Schenkbier) oder den späteren Konsum (Lager- oder Sommerbier) bestimmt ist, muß beim Abschlauchen mehr oder weniger Hefe in dem Biere bleiben. Bei Schenkbier muß die Gärung rasch verlaufen, es muß grün, mit mehr suspendierter Hefe gefaßt werden, während das Lagerbier 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.

Ausbeute. Aus einem Hektoliter guten Malzes, hergestellt aus sortierter, gereinigter Gerste, erhält man

2.10 hl Schenkbier mit 12.5 % Würze,
2.05 „ Sommerbier „ 13.0 „ „
1.98 „ „ „ 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 niederer Temperatur abgedarrten Malzes. Auch durch Zusatz von Farbmalz, Zuckercouleur oder durch Überhitzung der Würze werden dunkle Biere gewonnen;

obergärige und untergärige Biere; vergl. S. 390. 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 Rohrzucker, Ale (bis 18 % Stammwürze) aus blassem 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. 405.

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.

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 (Salizylsäure, Borsäure, saurer schwefligsaurer Kalk etc.) 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 etc. 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);

rauher 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 etc. 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 Erythrodextrin (Kleistertrübung), durch Eiweißstoffe (Glutintrübung) oder durch Harz. Diese durch chemische Körper bewirkten Trübungen lassen sich durch Schönen des Bieres mit Hausenblase (der getrockneten Schwimmblase verschiedener Störe und des Hausen; 1 g 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.

Trübungen durch Bakterien der Essigsäure-, Milchsäure- und Schleimgärung, durch Sarcinaorganismen, gewöhnlich in Anwesenheit von wilden Hefen, machen das Bier zu einem verdorbenen Getränke.

Das Sauerwerden des Bieres (bei mangelnder Reinlichkeit im Betriebe, schlechten, warmen Lagerkellern), die Bildung von Essigsäure, wird vielfach durch Zusatz von doppeltkohlensaurem Natron zu verdecken gesucht. Dies Salz neutralisiert die Säure unter Bildung von essigsaurem Salz; das Getränk bekommt einen schlechten Geschmack und gewisse medizinische Wirkungen; der Genuß solchen Bieres ist geeignet, die Gesundheit des Konsumenten zu stören.

Nährwert des Bieres. Das Bier ist sowohl als ein Nahrungs- 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 $^1/_{10}$ des Bedarfs an Eiweiß und $^1/_5$ des Bedarfs an Kohlehydraten — allerdings um teuren Preis — gedeckt wird. Auf die Verdauung soll das Bier verlangsamend einwirken (Uffelmann[1]).

Ersatzstoffe für Malz und Hopfen. Zusätze und Verfälschungen des Bieres.[2]

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 Glyzerin. Zusätze von Färbemitteln, außer Farbmalz oder Zuckercouleur, namentlich von Teerfarbstoffen sind unzulässig.

Ersatzstoffe für Hopfen (Gerbsäure, fremde Bitterstoffe etc.) 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 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 etc.) 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 bezw. Verfälschungen noch anzuführen: die Zugabe von konservierenden Mitteln (Salizylsäure, saurer schwefelig-

[1] Handb. d. Hygiene, 247. — [2] Nach d. Vereinb. f. d. Deutsche Reich III, 3.

saurer Kalk, saures schwefligsaures Natrium oder Kalium, Fluoride, Borsäure und Borate, Wasserstoffsuperoxyd, Benzoesäure, Formaldehyd und Äthylalkohol etc.). 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.[1]

1. Man beachte bei der Entnahme von Bierproben aus den Lagerfässern, daß das Bier in verchiedenen 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 etc.) 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, dunkele Glasflaschen (Bier- oder Champagnerflaschen, niemals Weinflaschen oder Krüge aus Steingut u. dergl.), 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 $^3/_4$ Liter Inhalt anzufüllen und die Korke 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 Probenentnahme, 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.

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 Verunreinigungen 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 etc. zu versehen.

[1] Bayrische Vereinbarungen.

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. 16) 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). Etwa beim Eindampfen ausgeschiedene Eiweißflocken dürfen aus der Flüssigkeit nicht beseitigt werden.

Fig. 16.

Kontrolle: Das spez. Gewicht des entgeisteten Bieres = 1 + spez. Gew. des ursprünglichen Bieres minus dem spez. Gew. des alkoholischen Destillates.

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 (δ) in Gewichtsprozenten wird aus der Alkoholtabelle von K. Windisch entnommen; der prozentige Alkoholgehalt (A) des Bieres ergibt sich unter Berücksichtigung der verwendeten Biermenge (g = Gramme Bier oder 75 ccm × 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. Tornöes spektrometrisch-aräometrische Methode zur Bestimmung des Alkohol- und Extraktgehaltes im Bier mit Hilfe des Differentialprismas von W. Hallwachs siehe Hercules Tornöe, Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1897. **20**, 373; E. Prior, Forschungsber. 1897. **4**, 304.

4. **Ursprünglicher Extraktgehalt der Würze** (Stammwürze). Derselbe wird annähernd erhalten durch Verdoppelung der gefundenen Gewichtsprozente 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 = Extraktgehalt des Bieres, A = Alkoholgehalt des Bieres).[1] Zieht man von dem Werte $E + 2\,A$ 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 ccm 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 Erlenmayerschen Kölbchen auf etwa 40° C. erwärmt und bei dieser Temperatur $^1/_2$ Stunde erhalten; dann wird mit $^1/_{10}$ Norm.-Alkali unter Anwendung von roter Phenolphtaleinlösung nach E. Prior titriert.

Die Säuremenge wird in Kubikzentimeter Normal-Alkali für 100 g Bier ausgedrückt.

Bereitung der Phenolphtaleinlösung: Man löst 1 T. Phenolphtalein in 30 T. Alkohol von 90 Vol.-Proz. 12 Tropfen dieser Lösung werden in 20 ccm ausgekochtes Wasser gebracht und mit 0.2 ccm $^1/_{10}$ 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 Phenolphtaleinlösung nicht mehr völlig entfärbt.

In den Deutschen Vereinbarungen ist auch die Titration unter Anwendung der Tüpfelprobe auf sog. neutralem Lackmuspapier gestattet. Diese Methode gibt wesentlich niedere Zahlen. Vergl. F. Glaser, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 67.

[1] Über die Ableitung dieser Formel siehe E. Prior l. c. 549.

b) Flüchtige Säuren. Wie bei Wein. Vergl. unter c.

c) Trennung und Bestimmung der Säuregruppen. Dieselbe ist nach E. Prior l. c. 80 auszuführen.

Die flüchtigen Säuren werden in dem von E. Prior beschriebenen Apparate (Fig. 17) bestimmt.

Der etwa 500 ccm fassende Destillationskolben A[1] 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 Kölbchen W führenden Rohre b verbunden ist. Die zweite Bohrung trägt einen mit zwei Kugeln versehenen Destillationsaufsatz, der luftdicht mit einem Liebigschen Kühler k und dieser wieder gleichfalls luftdicht mit der etwa 500 ccm fassenden

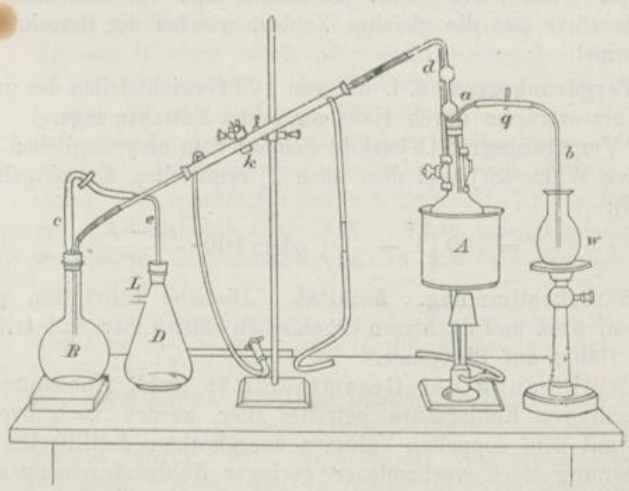

Fig. 17.

Vorlage B verbunden ist. Der Stopfen des Kolbens B hat noch eine zweite Bohrung, welche eine unten verjüngte, oben 1.5 ccm weite Glasröhre c trägt, die zu $^3/_4$ 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 $^1/_{10}$ 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[2] 150 ccm Wasser.

---

[1] Wegen der späteren Herstellung eines Vakuums sind nur starke Kolben zu verwenden. — [2] An Stelle dieser Vorrichtung kann man auch einen kleinen Scheidetrichter durch die eine Öffnung des Kolbens A führen.

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.[1]

Im Kolben B befinden sich die flüchtigen Säuren, an Alkali gebunden. Bestimmung derselben durch Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$ Norm.-Schwefelsäure (Phenolphtalein als Indikator).

War das Bier nicht ganz kohlensäurefrei, so ist die vorgelegte Lauge CO_2-haltig. Um den hierdurch beim Titrieren bewirkten Fehler zu vermeiden, setzt man einige Tropfen Phenolphtalein zu und so viel $^1/_{10}$ N.-H_2SO_4, bis die Flüssigkeit fast neutral ist, erwärmt einige Zeit unter Umrühren auf dem Wasserbade, versetzt mit $^1/_{10}$ N.-Säure im Überschuß und titriert warm mit $^1/_{10}$ N.-Lauge zurück.

Der Rückstand in Kolben A enthält neben sonstigen Extraktstoffen die fixen organischen Säuren und die primären Phosphate. Zu ihrer Trennung gibt man zu dem Rückstand 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 Korke verschlossene Kolben wird 12 Stunden beiseite gestellt, bis sich die ausgeschiedenen Stoffe abgesetzt haben. Sodann wird die alkoholisch-ätherische Flüssigkeit in einen geräumigen Destillierkolben abgegossen, der Rückstand dreimal mit wenig Äther nachgewaschen und die Waschflüssigkeit mit der Hauptflüssigkeit vereinigt. Äther-Alkohol werden aus dem Wasserbade bei niederer Temperatur abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, in ein Becherglas gespült und mit $^1/_{10}$ Norm.-NaOH (und Phenolphtalein) titriert (fixe organische Säuren).

Den Rückstaud im Kolben A, der noch die primären Phosphate enthält, wird ebenfalls mit Wasser aufgenommen und mit $^1/_{10}$ Norm.-NaOH titriert.

Die Summe der Säurekomponenten muß mit der gefundenen Gesamtacidität bis auf 0.5 ccm $^1/_{10}$ 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.

In einen evakuierten, gewogenen Kolben von etwa 1 Liter Inhalt werden ca. 300 ccm Bier gegeben und gewogen. Der Kolben wird mit einem als Rückflußkühler aufgestellten Destillierapparate verbunden, an dessen Ausgang zunächst ein Chlorcalciumrohr, dann ein Liebigscher Kugelapparat mit konz. Schwefelsäure, ein gewogener Kugelapparat mit Kalilauge und ein tariertes Röhrchen mit Kalistückchen, schließlich noch ein Chlorcalciumrohr als Schutzrohr angebracht ist. Man erwärmt das Bier mäßig, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist, dann wird noch etwas Luft durch den ganzen Apparat gesaugt, die alle Kohlensäure in den Kaliapparat bringt, welcher schließlich gewogen wird. Die Gewichtszunahme entspricht der vorhandenen Kohlensäure.

7. **Bestimmung der Kohlehydrate.** a) Rohmaltose.

In normalem Bier sind neben unvergoren gebliebenen Maltoseresten auch Achroodextrine, welche ebenfalls Fehlingsche Lösung reduzieren, daher man den Maltosegehalt um den Reduktionswert der Dextrine zu hoch findet. Die erhaltene

[1] Bei weiterer Konzentration geht Milchsäure in das Destillat.

Zahl ist deshalb der Reduktionswert für Zucker (Maltose) + Achroodextrin, ausgedrückt in Maltoseprozenten.

Zur Maltosebestimmung werden 50 ccm entkohlensäuertes Bier entgeistet und auf 200 ccm mit Wasser verdünnt. — Eventuell verwende man das zur Extraktbestimmung entgeistete und auf das ursprüngliche Gewicht gebrachte Bier. — Von diesem werden 25 ccm mit 50 ccm Fehlingscher Lösung zum Sieden erhitzt und 4 Minuten lang im Sieden erhalten; das abgeschiedene Kupferoxydul wird abfiltriert etc. (Tab. VI am Schlusse dieses Buches.)

Die für 100 ccm Bier erhaltene Maltose wird durch Division durch das spez. Gewicht des Bieres auf Gewichtsprozente umgerechnet, wenn nicht das zur Extraktbestimmung abgewogene Bier verwendet wurde.

b) Dextrin. 100 ccm des wie oben verdünnten Bieres werden mit 10 ccm 25 proz. Salzsäure (spez. Gew. = 1.125) versetzt und 3 Stdn. im siedenden Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt (invertiert). Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit mit Natronlauge fast neutralisiert. Auffüllen auf 200 ccm und Bestimmung der gebildeten Dextrose in 25 ccm (60 ccm Fehlingsche Lösung + 60 ccm H_2O + 25 ccm Zuckerlösung; Tab. III am Schlusse). Umrechnung in Gewichtsprozente.

Von der gefundenen Dextrosemenge (in Gew.-Proz.) ist noch die der oben gefundenen Maltose entsprechende Menge Dextrose (Maltose $\times$ $^{20}/_{19}$ oder 1.052 = Dextrose) in Abzug zu bringen. Der Rest mit 0.925 multipliziert (nach H. Ost) gibt die Menge des Dextrins an.

Über das Vorkommen von Pentosen im Biere siehe P. Mohr, Wochenschrift f. Br. 1895. **12**, 769.

Verhältnis von Maltose zu Nichtmaltose in der Stammwürze. Durch Abzug der Gewichtsprozente Maltose von den Gewichtsprozenten Extrakt des Bieres erhält man die Menge Nichtmaltose (NM) der Stammwürze. Diese vom Extrakte der Stammwürze abgezogen, gibt die ursprünglich vorhandene Menge Maltose (M). Nach der Gleichung M : NM = 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. üb. d. 10. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Regensburg 1892, 61.

Zur Ermittelung der wirklich vergärungsfähigen Substanz des Bieres, welche für dasselbe kennzeichnend ist, überläßt man das Bier mit einem Überschusse von Hefe (vom Typus Frohberg) 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. 88. (Vorlage von 20 ccm $^1/_{10}$ N.-H_2SO_4, 1 ccm $^1/_{10}$ N.-H_2SO_4 = 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 etc.) 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. f. d. ges. Brauw. 1899. **22**, 71 u. f.

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.

Die **Alkalinität** der Asche wird bestimmt, indem man zu der Asche von 50 ccm Bier 10 ccm $^1/_{10}$ Norm.-Schwefelsäure gibt, in ein Becherglas spült, 20 Min. schwach erhitzt und mit $^1/_{10}$ Norm.-Alkali den Säureüberschuß zurücktitriert.

10. **Phosphorsäure.** 50 ccm Bier werden unter Zusatz von etwas Barytwasser eingedampft und verascht; Lösen der Asche in Salpetersäure; in der filtrierten ($BaSO_4$!) Lösung bestimmt man die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode. Vergl. S. 86.

11. **Schwefelsäure.** 100 ccm Bier werden unter Zusatz von Soda und Salpeter eingedampft und verascht; Lösen der Asche in Salzsäure, Fällung mit Chlorbaryum.

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 noch etwa vorhandenen Kalk- und Barytsalze ausgeschieden. Nach dem Kochen, Filtrieren und Auswaschen wird das Filtrat eingedampft, der Rückstand schwach geglüht, in wenig heißem Wasser aufgenommen, nochmals mit kohlensaurem und etwas oxalsaurem Ammon gefällt, filtriert und zur Trockne verdampft, der Rückstand schwach geglüht, 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. **Schweflige Säure.** Destillation von 200 bis 500 ccm Bier mit Phosphorsäure im Kohlensäurestrome unter Vorlage von Jodlösung. Siehe bei „Wein".

Nebenher ist ein sog. leerer Versuch anzustellen.

15. **Borsäure.** Der qualitative Nachweis erfolgt nach J. Brand[1] in dem wäßrigen Auszuge des zuvor mit verdünnter Kalilauge alkalisch gemachten, eingedampften und verkohlten Bieres. Die aus mindestens 100 ccm Bier durch Auslaugen der Kohle gewonnene alkalische Flüssigkeit wird in einer Platinschale auf ca. 1 ccm eingeengt, mit verdünnter

[1] Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1892. **15**, 426.

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. Rosenbladt[1] abgeänderten F. A. Goochschen[2] Verfahren, das auf der Bildung von Borsäuremethylester beruht. Im Destillate ist die Borsäure nach C. Thaddeef[3] in Borfluorkalium überzuführen und als solches zu wägen.

Siehe noch A. Hebebrand (Kolorim. Best.), Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. **5**, 55.

16. **Fluorverbindungen.** Nach W. Windisch[4] werden zum qualitativen Nachweise etwa 500 ccm entkohlensäuertes 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[5], wird, nachdem die überstehende klare Flüssigkeit abgehebert ist, zum Kochen erhitzt, durch Leinewand abfiltriert und in derselben zwischen Fließpapier abgepreßt. Der Rückstand wird mit einem Messer abgekratzt und in einen Platintiegel gebracht, getrocknet, geglüht, 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.

Über die quantitative Bestimmung des Fluors durch Ätzverlust vergl. H. Ost u. A. Schumacher, Berl. Ber. 1893. **26**, 151.

17. **Salizylsäure.** 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. 6) zu versetzen. Tritt nun eine schön rote Färbung ein, so ist Salizylsäure vorhanden. Bleibt diese Reaktion aus, so ist die Abwesenheit von Salizylsäure sowie Salizylaten festgestellt und die obige Eisenchloridreaktion war durch Maltol veranlaßt, das aus zur Bierfabrikation verwendetem Caramelfarbmalz stammte.

---

[1] Ztschr. anal. Chem. 1887. **26**, 18. — [2] Anal. 1887. **12**, 92. 132; Ztschr. anal. Chem. 1887. **26**, 364. — [3] Ztschr. anal. Chem. 1897. **36**, 568. — [4] Wochenschrift f. Br. 1896. **13**, 449. — [5] Vergl. G. Nivière u. A. Hubert, Monit. scient. 1895. **4**, 324; R. Hefelmann u. P. Mann, Pharm. Ctrlh. 1895. **36**, 249; J. Brand, Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1895. **18**, 317; 1896. **19**, 396.

Quantitativ wird die Salizylsäure nach dem kolorimetrischen Verfahren bestimmt. Als Vergleichslösung dient eine Lösung von 1 g Salizylsäure in 1 Liter 50 proz. Alkohol.

Vergl. J. Brand, Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1893. **16**, 303; ferner W. Fresenius u. L. Grünhut, Ztschr. anal. Chem. 1899. **38**, 292.

18. **Benzoesäure.** Dieselbe wird unter Verwendung von 500 ccm Bier, wie bei „Milch" S. 154 beschrieben, nachgewiesen. Da der ätherische Auszug bei sorgfältiger Arbeit fast reine Benzoesäure enthält, eignet sich das Verfahren auch zur quantitativen Bestimmung.

19. **Formaldehyd (Formalin).** Von 200 ccm Bier destilliert man 25—30 ccm ab und prüft das Destillat nach den bei „Fleisch" S. 95 angeführten Methoden.

20. **Glyzerin.** 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. 87). Der alkoholische Auszug wird mit dem $1^1/_2$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 Glyzerin 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.

21. **Künstliche Süßstoffe.** Vergl. S. 317, 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.

22. **Süßholz.** Siehe R. Kayser, Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1885. 7, 166.

23. **Hopfensurrogate** (Bitterstoffe, Alkaloide). Auf solche ist nötigenfalls nach dem Verfahren von G. Dragendorff (Die gerichtl. chem. Ermittelung von Giften, Göttingen) und stets unter Vergleich mit reinem Bier zu prüfen.

Prüfung auf Pikrinsäure nach H. Fleck (S. 264. 324) oder nach Vitali (10 ccm Bier mit 5 ccm Amylalkohol ausschütteln und den Abdampfrückstand mit KCN oder Schwefelammonium in der Wärme behandeln: blutrote Färbung).

24. **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.[1]

Der quantitative Nachweis einer Neutralisation wird nach E. Späth[2] wie folgt geführt. 500 ccm entkohlensäuertes Bier werden 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. 86) wird in Wasser aufgenommen, 15—20 Min. Kohlensäure durchgeleitet, kurz zum Kochen erhitzt und nach Hinzugabe einer bestimmten Menge (30—35 ccm) $^1/_{10}$ Norm.-H_2SO_4 und Einlegen einer Platinspirale in das Becherglas $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Sodann wird der Alkaligehalt der Asche durch Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$ Norm.-KOH ermittelt.[3]

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 Alkaligehalte der Bierasche (nach b) der Zusatz des Neutralisationsmittels berechnen. Ein größerer Verbrauch von $^1/_{10}$ 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

[1] Ed. Späth, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **2**, 719. — [2] Forschungsber. 1895. **2**, 303; Ztschr. f. angew. Chem. 1898, 4. — [3] 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.

$= 0.0191$ $KH_2PO_4 = 1.4$ ccm $^1/_{10}$ Säure; man hat also nur die gefundene Menge Phosphorsäure mit 1.4 zu multiplizieren, um die für die normale Bierasche erforderliche Menge $^1/_{10}$ N-Säure zu erhalten.

Der Mehrverbrauch entspricht dem zugesetzten Neutralisationsmittel und wird, da fast ausschließlich Natriumbikarbonat in Betracht kommt, auf dieses berechnet: 1 ccm $^1/_{10}$ 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 $^1/_{10}$ N.-Säure,
Die Bierasche gab nach b) einen Säureverbrauch von 6.90 „ „
Differenz zwischen dem aus d. P_2O_5 berechneten u. der durch Titration d. Asche gefundenen Säureverbrauch $= 0.52$ ccm

2. Das gleiche Bier mit so viel $NaHCO_3$ versetzt, als 6 ccm $^1/_{10}$ Norm.-KOH entspricht, gab nach a) $= 0.053\,\%$ P_2O_5 $= 7.42$ ccm $^1/_{10}$ 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 P_2O_5 berechneten, von 5.9 ccm im Vergleich mit der für die reine Bierasche verbrauchten Säuremenge, an Stelle des bei 2 zugesetzten, 6 ccm $^1/_{10}$ 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 Bierpantscher zu gute. Die gefundene Menge Neutralisationsmittel entspricht daher stets der geringsten zugesetzten Quantität.

Bestimmt man nach E. Prior[1] 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. Na_2O mindestens 3, meist mehr Teile K_2O.

25. **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 festen 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.

26. **Nachweis stattgefundener Pasteurisierung des Bieres.** Siehe Arm. Bau, Wochenschr. f. Brauerei 1902. **19**, 44.

27. **Mikroskopische Prüfung.**[2]

Zu der mikroskopischen Untersuchung des Bieres ist eine bis dahin ungeöffnete Flasche zu verwenden.

[1] E. Prior l. c. 569 u. 570. — [2] Vergl. die Vereinb. für das Deutsche Reich III, 14.

Schleieriges oder trübes Bier läßt man zunächst in der Flasche ruhig stehen, nachdem diese unter dem Strahle einer Wasserleitung 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 trüb gebliebene 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 Schwebe 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 abnormalem 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 Erythrodextrin werden mit Jodlösung (0.1 g J + 0.2 g JK in 100 ccm H_2O) im Biere nachgewiesen.

Man versetzt in einem Reagenzglase 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 Erythrodextrin an.

Eiweiß- bezw. Glutin-trübe 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 ist durch das Auftreten gelber bis brauner Körnchen oder krümeliger Massen charakterisiert, 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 hefetrüber Biere. Forschungsber. über Lebensmittel 1894. **1**, 389. — Über Gummitrübung siehe H. Will, Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1891. **14**, 81.

Beurteilung des Bieres.[1]

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 etc.) 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 etc.) 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 wilder 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 etc.) 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.

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.

[1] Vergl. auch „Ersatzstoffe f. Malz und Hopfen etc.“, S. 410.

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% betragen.

Der Extraktgehalt der Biere ist nach dem Grade der Vergärung und der Konzentration der Stammwürze verschieden; derselbe beträgt bei untergärigem Lagerbier 5—7, bei Bockbier, Salvator etc. 8—10%; er übersteigt gewöhnlich nicht die doppelte Zahl für den Alkohol (d. h. der Vergärungsgrad der Biere liegt gewöhnlich nicht unter 50%[1]). Die Luxusbiere (Bock, Salvator, Biere aus starken Würzen) sind manchmal geringer vergoren.

Biere mit höheren Vergärungsgraden sind haltbarer als niedervergorene. Ein unter 44% 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. f. d. ges. Brauw. 1896. **19**, 616; F. Lafar, das. 1897. **20**, 679.

Der Stickstoffgehalt reiner Malzbiere in Prozenten des Extraktes beträgt mindestens 1%, nur ausnahmsweise 0.9; liegt derselbe unter 0.9%, so deutet dies auf eine stattgefundene Verwendung stickstofffreier oder stickstoffarmer Surrogate (Zucker, Reis etc.).

Auch ein geringer Gehalt an Phosphorsäure — Malzbier enthält 0.06—0.1% P_2O_5 — läßt auf die Verwendung von Surrogaten schließen.

Es empfiehlt sich, den N- und P_2O_5-Gehalt des Bieres auf die Trockensubstanz der Stammwürze zu berechnen; diese enthält meist 0.4—0.5% N und ebensoviel P_2O_5. Nach dem Schweizer Lebensmittelbuch soll der Gehalt der Stammwürze an N wie an P_2O_5 mindestens 0.3% betragen.

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.

[1] Die Angabe der deutschen Vereinbarungen (III, 17): „Bayrische Schenk- und Lagerbiere haben meistens einen Vergärungsgrad zwischen 44 und 50%; der durchschnittliche Vergärungsgrad der bayrischen Biere ist gewöhnlich wenig unter 50%", kann nicht als zutreffend angesehen werden. Vergl. d. Ber. üb. d. 14. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chemie in Bayreuth 1895, 56.

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_3) des Bieres liegt zwischen 0.009 und 0.018 %.

Es ist zu beachten, daß der Gehalt der Rohstoffe, auch des Wassers an Mineralbestandteilen (P_2O_5, SO_3, Cl) größeren Schwankungen unterworfen ist, größere Mengen von SO_3 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_2 enthalten. Biere mit weniger als 0.2 % CO_2 sind „schal".

Stark moussierende Weißbiere enthalten bis 0.6 % CO_2.

Der Gesamtsäuregehalt des Bieres (exklusive Kohlensäure) überschreitet in normalen untergährigen 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 obergärigem 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 säuerlich.

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.[1] Saure und zugleich hefe- und bakterientrübe Biere sind als verdorbene zu bezeichnen.

Die Menge der flüchtigen Säuren des normalen Bieres schwankt zwischen 2.7—7.5 ccm $^1/_{10}$ 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 nor-

[1] Gelegentlich können auch einmal künstlich geklärte saure Biere in den Verkehr gelangen.

malen 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[1], sofern es nicht von der zuständigen Polizeibehörde verboten ist.

Zusätze von chemischen Substanzen, wie Salizylsäure, Borsäure und Boraten, saurem schwefligsaurem Kalk, Kalium oder Natrium, Fluoriden, Benzoesäure, Formaldehyd etc. (die übrigens nur in verhältnismäßig großen Dosen wirken), sind unstatthaft (Nahrungsm.-Ges. bezw. bayr. Malzaufschlagges.).

Spuren von Borsäure (aus dem Hopfen stammend, s. S. 386), 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 $BaSO_4$ entspricht.

Vergl. d. Beschlüsse d. f. Ver. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Nürnberg 1885, 36 u. f.

6. Surrogate und anderweitige Zusätze. Zusätze von Hopfenersatzstoffen, von künstlichen Süßstoffen, von Farbstoffen (außer Farbmalz) 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 mit extraktärmerem, von Bieren mit verschiedenem Charakter) ist als „Nachmachen“ von Bier zu beurteilen.

7. Klärmittel.[2] 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. Salizylierte Klärmittel sind unzulässig.

[1] Jedoch ohne Zuhilfenahme von Pressionen; der gewöhnliche bekannte Abzapfhahn muß immer beibehalten werden. — [2] Vergl. d. Ber. üb. d. 4. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Nürnberg 1885, 36 u. f.

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 Getränke, 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.

2. Wein.

Literatur: A. von Babo und 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. — Ad. Cluss, Die Apfelweinbereitung, Stuttgart b. E. Ulmer. — H. W. Dahlen, Die Weinbereitung, Braunschweig bei Vieweg. — L. Diefenbach, Die Rebenkrankheiten etc., 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. — J. Nessler, Die Bereitung, Pflege und Untersuchung des Weines, Stuttgart bei E. Ulmer. — K. Windisch, Die chemische Untersuchung und Beurteilung des Weines, Berlin bei J. Springer. — J. Wortmann, Vorkommen und Wirkung lebender Organismen in fertigen Weinen etc., Berlin bei P. Parey.

Als Wein bezeichnet man das durch alkoholische Gärung aus dem Safte der Weintraube hergestellte Getränk.[1]

[1] Gesetz betr. den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken vom 24. Mai 1901, § 1.

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[1] 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 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 Beerensorten 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[2]), nun in die Beere wandert, wobei (nach M. Barth[3]) 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 zu Gunsten 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 bezw. 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

[1] 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. — [2] L. Grünhut l. c. 74. — [3] Forschungsberichte 1894. 1, 205.

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 (saures weinsaures 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.[1] 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 äpfelsaures 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.

Nachstehende Untersuchung des Mostes in verschiedenen Reifestadien von E. Mach und K. Portele[2] veranschaulicht das vorhin Gesagte.

Zeit der Untersuchung	Spez. Gew. des Mostes	Zucker nach Fehling %	Gesamte freie Säure als Weinsäure berechnet %	Freie Weinsäure %	Weinstein %	Gerbsäure %	Äpfelsäure %
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 Wasser-

[1] 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. — [2] Weinlaube 1879. **11**, 207. — Vergl. auch M. Barth, Forschungsber. 1894. **1**, 205.

verdunstung 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[1] 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.

Die Zusammensetzung der Weintrauben ist großen Schwankungen unterworfen; Boden[2], Lage, Traubensorte[3], Witterung etc. spielen hier eine große Rolle. Die Durchschnittszahlen von 12 Analysen sind nach J. König l. c. II, 902 folgende:

Wasser	Stickstoff-substanz	Trauben-zucker	Freie Säure	Stickstofffr. 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%; der Zucker von 9.3—18.7%; die freie Säure zwischen 0.5 und 1.4%.

Die kohlensäurefreie Asche ist nach Blankenhorn, Rössler und A. Hilger wie folgt zusammengesetzt:

	Reinasche in d. Trockensubst.	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	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%.

In den Traubenschalen und Kernen ist hauptsächlich Gerbsäure enthalten; außerdem finden sich Glyzeride der Stearin-Palmitin-Öl- und Erucasäure, welche das Traubenkernöl bilden.

---

[1] Die Bereitung, Pflege etc. des Weins. — [2] Die Weintraube liebt einen an Kali und Phosphorsäure reichen Boden. Vergl. die Zusammenzetzung der Asche. — [3] Rebsorten für weiße Qualitätsweine sind der frühreifende weiße Burgunder, der Ruländer, der mittelfrühreifende Traminer, der Muskateller, der spätreifende Rießling; 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 (Bordeaux); für rote Quantitätsweine der frühreifende Portugieser, der spätreifende Trollinger.

Krankheiten des Weinstockes.

1. Der Mehltau, welcher durch den Pilz Oidium Tuckeri hervorgerufen wird.

2. Die Blattfallkrankheit (falscher Mehltau); auch sie ist durch einen Pilz, Peronospora viticola, bedingt, welcher die untere Blattseite mit (aus Pilzfäden und zahlreichen Sporen bestehenden) weißen Flecken überzieht.

3. Die Reblauskrankheit, verursacht durch eine Wurzellaus, Phylloxera vastatrix, deren Larven die jungen Wurzelenden des Weinstockes befallen, der Pflanze alle Nahrung entziehen und dieselbe zum langsamen Absterben bringen.

4. Der Sauerwurm, die Raupe eines Schmetterlings, Tortrix uvana. Aus der ersten Brut dieses Schmetterlings entstehen die Heuwürmer, Raupen, welche die Gescheine verzehren. Die Raupe verpuppt sich am Fuße des Stockes, nach 14 Tagen erscheint der Schmetterling, und legt seine Eier an die jungen Trauben; aus diesen Eiern entsteht die zweite Brut, der Sauerwurm, welcher sich vom Inhalt der Trauben nährt.

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. Das Keltern geschieht teils sofort, teils läßt man die Maische einige Tage stehen, um den Hülsen mehr Bouquetstoffe zu entziehen. Bei der Rotweinbereitung müssen die Hülsen bis nach beendeter Hauptgärung mit dem Safte 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.

Bestandteile des Mostes. Diese sind, wie diejenigen der Trauben, sehr schwankend und sehr von der Witterung (auch während der Lese[1]) abhängig; dies zeigen einige Analysen von C. Neubauer, welche an Mösten verschiedener Jahrgänge von denselben oder ähnlichen Lagen ausgeführt wurden:

	Jahrgang	Wasser %	Stickstoffsubstanz %	Zucker %	Säure %	Sonstige stickstofffr. 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

[1] 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_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
2.95	64.93	1.34	5.73	4.07	1.49	13.18	5.07	2.84	1.10

Gärung. In dem gekelterten Moste, sowie in der Rotweinmaische tritt nach einigen Tagen Gärung ein, welche durch Hefen (Sacch. ellipsoideus, apiculatus, exiguus etc.), die im Weinbergsboden leben und von da durch Insekten[1] auf die Trauben oder in den Most gelangt sind, eingeleitet wird. Neben der Hefe gelangen aber auch Pilze und Keime (Schimmelpilze, Kahnpilze, Schleimhefe, Essigbakterien etc.) 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 zu Grunde. Man hat daher in neuerer Zeit vielfach angefangen, dem frischen, noch nicht in Gärung geratenen Moste (nach J. Wortmanns Vorgange[2]) 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.

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 bestmöglichste Gärprodukt erzielen. Um diesem aber seinen ihm eigenen durch die Hefe des betreffenden Weinbaugebietes 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 Weinbaugebiete 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

[1] H. Müller-Thurgau, Ber. über die Verhandlungen des 11. deutschen Weinbaukongresses in Trier. Mainz 1889, 83. — [2] Vergl. J. Wortmann, Anwendung u. Wirkung reiner Hefen in der Weinbereitung, Berlin bei P. Parey; L. Grünhut, Die Einführung der Reinhefe in d. Gärungsgewerbe, Stuttgart 1896.

Fässern, deren Spundöffnung noch mit einem sog. Wasserverschluß versehen ist, der Gärung überlassen. Bei der Rotweinbereitung muß die Rotweinmaische 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 Weißweinbereitung 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 Glyzerinmengen 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 bezw. 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 Glyzerin, Isobutylenglykol,[1] Bernsteinsäure, geringe Mengen Essigsäure und zahlreiche flüchtige Stoffe, die man unter der Bezeichnung „Weinfuselöl" zusammenfaßt. Von weiteren Verände-

[1] A. Henninger, Compt. rend. 1882. **95**, 94.

rungen 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 Weinsteins und noch mehr diejenige des weinsauren Calciums. Je mehr Alkohol gebildet wird, und je niederer 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[1]) 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.

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;[2] die Ester 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

[1] Wenn die Hefe keinen Zucker mehr vorfindet, kann sie auch die Säuren des Weines vergären, zersetzen, daher man durch Aufrühren 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, Ztschr. für Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 1120 (Säurerückgang). — P. Kulisch, Ctrlbl. f. Agrikulturchem. 1900. 53. — [2] M. Ripper, Ztschr. landw. Versuchsst. Österr. 1899. **2**, 12 u. 1900. **3**, 26.

über, welche aus dem Weinstein wieder Weinsäure frei macht. Außerdem aber verbindet sich ein Teil der schwefligen Säure nach M. Ripper[1] und C. Schmitt[2] mit Acetaldehyd zu aldehydschwefliger Säure, einer Substanz, die wesentlich zum Bouquet der Weine beiträgt.

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 ungenehmen 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_2 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. 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 $^2/_3$ der Hefe bereits glykogenfrei geworden ist und sich mit Jodlösung gelb färbt, während $^1/_3$ 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, Eiweiß, Stoffe an, welche in Lösung gebracht, mit dem Gerbstoff des Weines unlösliche Verbindungen eingehen, die beim Niederfallen Hefe und andere suspendierte Körper mit sich reißen; beim Schönen des

[1] Weinbau und Weinhandel 1890. **8**, 168. — [2] Die Weine des Herzogl. Nassauischen Kabinetskellers, 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. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894. **32**, 397. 409; E. Rieter, das. 1894. **32**, 477.

Weines spielt nach Nesslers 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 Most beigemischt wird. Durch diese Behandlung wird der Gehalt des Weines an Sulfaten ($KHSO_4$) wesentlich erhöht.[1] Das Schönen kann bei Anwendung von besonderen Filtrierapparaten umgangen werden.

Zum Zwecke der Konservierung von Wein werden verschiedene Mittel angewendet. Durch Pasteurisieren, d. h. Erwärmen des Weines auf 60—70°, 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 besprochene Verwendung geschwefelter Fässer. Alle anderen Konservierungsmittel (Salizylsäure, Borsäure etc.) sind bedenklich und verboten.

Von Salizylsäure 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, trockner Spund, nicht vollgefüllte Flaschen). Er zerstört den Alkohol, die Extraktbestandteile und die Säuren des Weines unter Bildung von Kohlensäure und Wasser und geringer 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 bezw. zur Ausbreitung dieser Krankheit geben: schlecht gereinigte Fässer, schlechte, mit Leinewand umwickelte Spunde, die Benutzung unsauberer Heber. Bei 0.15% Essigsäuregehalt ist der Essigstich deutlich ausgeprägt. Schwach stichige Weine können durch Umgären geheilt werden; bei starkem Essigsäuregehalt kann nur der übermäßig saure Geschmack des Weines durch Abstumpfen mit kohlensaurem Kalk ($66\frac{2}{3}$ g pro Hektoliter vermindert die Säure um 0.1%) gemildert werden (der Kalk bindet nicht die

[1] Wird nach dem Vorschlage von Hugounenq und Andoynaud (Monit. vinicole 1888) an Stelle von Gips saurer phosphorsaurer Kalk ($CaHPO_4$) verwendet, so entsteht an Stelle von Kaliumsulfat Kaliumphosphat (Phosphatieren!)

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[1] ist die Schleimgärung durch ziemlich dünne und verhältnismäßig lange Stäbchen, Bacillus viscosus vini, verursacht, die oft lange Ketten bilden. Bei der Schleimgärung entsteht aus dem Zucker zuerst Mannit, der dann weiter in Schleim übergeht.[2] Ein höherer Gerbstoffgehalt des Weines schützt denselben vor dieser Krankheit; zur Wiederherstellung eines zähen Weines wird derselbe mit Tannin (20—30 g pro hl) oder mit spanischer Erde behandelt.

Mannit entsteht auch bei der sog. **Mannitgärung**, einer in südlichen Ländern (bes. 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.

Vergl. F. Lafar, Techn. Mykologie I, 283.

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 Reinhefe 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 abgelassen 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 kohlensaurem Kali. Auch Glyzerin, Farb- und Gerbstoff, sowie die N-Substanzen des Weines werden zersetzt, während der Alkoholgehalt nahezu gleich bleibt. Als Zersetzungsprodukte treten neben Kohlensäure größere Mengen höherer flüchtiger Fettsäuren auf (Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure etc.).

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. Pharmac. 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[3] auf die Einwirkung von Schimmelpilzen bei Gegenwart von Luftsauerstoff zurückzuführen. Der Bitterstoff solcher Weine ist ein Zersetzungsprodukt des Gerbstoffs.

6. Das **Braunwerden** (Rot-, Rostig-, Fuchsigwerden) des Weißweines kommt besonders bei Weinen vor, zu deren Bereitung teilweise faulige, besonders sauer-

---

[1] Weinbau u. Weinhandel 1890; Hilgers Vierteljahrsschr. 1890. **5**, 196. — [2] Ségou, Journ. de Pharm. et Chim. 1893, 103; Hilgers Vierteljahrsschr. 1893. **8**, 259. — [3] Landw. Jahrb. 1900. **29**, 629.

wurmfaulige 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.

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 etc.) 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 kohlensäurehaltigem doppeltkohlensaures Natron enthaltendem Wasser mischt, so wird die Säure des Weines neutralisiert[1] 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.

8. Das **Böcksern 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 herstammen: 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 ($2\,H_2S + SO_2 = 3\,S + 2\,H_2O$).

Siehe noch J. Wortmann, Weinbau u. Weinhandel 1902. **20**, 251.

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 Hefe- und Tresterweinen vor. E. Mach und C. Portele[2] berichten über Milchsäurestich bei Weinen aus Trauben, die infolge einer Überschwemmung mit Kalk- und Magnesiakarbonat 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 etc. 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.

---

[1] Auch die kohlensaure kalkhaltige Eierschale hat eine Neutralisation und ein Schwarzwerden des Weines zur Folge! — [2] Landw. Versuchsst. 1890. **37**, 305.

Vergl. R. Kunz, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 673. — W. Möslinger, das. 1901. **4**, 1120. — A. Partheil, das. 1902. **5**, 1053.

Bestandteile des Mostes und des Weines.[1]

Most.	Wein.
Wasser	Wasser
Traubenzucker	Alkohole (Äthyl-, Normal-Propyl-, Isobutyl-, Gärungsamyl-, Hexyl-, Heptyl-Alkohol)
	Traubenzucker (0— mehrere Proz.)
Inosit	Inosit
Eiweißartige Körper	Essigsäure
Weinstein	Milchsäure
Weinsteinsaurer Kalk	Bernsteinsäure
Weinsäure	Äpfelsäure
Äpfelsäure	Weinsäure, Weinsteinsaurer Kalk } in ungleich geringerer Menge als im Most
Fett	
Salze des Ammons od. ähnlicher Basen	Salze des Ammons und ähnlicher Basen
Pflanzenschleim und Gummi	Gummi
Geringe Mengen Farbstoff	Isobutylenglykol
Gebundene organ. Säuren u. gänzlich unbekannte Extraktivstoffe in erheblicher Menge	Glyzerin
	Fett
	Kaprinsäureäther, Kaprylsäureäther } sog. Önanthäther
	Unbekannte flüchtige Bouquetäther
	Farbstoff, Gerbstoff } bes. im Rotwein
	Gebundene organ. Säuren und unbekannte Extraktivstoffe in erheblicher Menge
	Pepton, Xanthin, Sarkin
	Reste von eiweißartigen Stoffen
	Cholin
Mineralstoffe: Kali, Kalk, Phosphorsäure, Schwefelsäure etc.	Mineralbestandteile: Kali, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Mangan, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor, Borsäure etc.
	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.

Das Weingesetz vom 24. März 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-

[1] Vergl. C. Neubauer, Über die Chemie des Weines, Wiesbaden 1870. — K. Windisch l. c. 2 u. 39.

gehaltes trinkbare Weine nicht zu liefern vermögen, so sind mehrere Verfahren im Gebrauch, die dazu dienen, einerseits einen schlechten Most bezw. Wein zu verbessern, die andererseits aber zugleich eine nicht unerhebliche Vermehrung des Weines bezwecken.

Bezüglich der bei der Weinbehandlung **erlaubten Verfahren** sagt das Weingesetz vom 24. Mai 1901:

„§ 2. Als Verfälschung oder Nachmachung des Weines im Sinne des § 10 des Gesetzes, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genußmitteln und Gebrauchsgegenständen, vom 14. Mai 1879 (Reichs-Gesetzbl. S. 145) ist nicht anzusehen:

1. die anerkannte Kellerbehandlung einschließlich der Haltbarmachung des Weines, auch wenn dabei Alkohol oder geringe Mengen von mechanisch wirkenden Klärungsmitteln (Eiweiß, Gelatine, Hausenblase und dergl.), von Tannin, Kohlensäure, schwefliger Säure oder daraus entstandener Schwefelsäure in den Wein gelangen; jedoch darf die Menge des zugesetzten Alkohols, sofern es sich nicht um Getränke handelt, die als Dessertweine (Süd-, Süßweine) ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen, nicht mehr als ein Raumteil auf einhundert Raumteile Wein betragen;

2. die Vermischung (Verschnitt) von Wein mit Wein;

3. die Entsäuerung mittels reinen gefällten kohlensauren Kalkes;

4. der Zusatz von technisch reinem Rohr-, Rüben- oder Invertzucker, technisch reinem Stärkezucker, auch in wäßriger Lösung, sofern ein solcher Zusatz nur erfolgt, um den Wein zu verbessern, ohne seine Menge erheblich zu vermehren; auch darf der gezuckerte Wein seiner Beschaffenheit und seiner Zusammensetzung nach, 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. Vergl. unter „Beurteilung".

Ferner ist nach § 3[1] gestattet der Zusatz wäßriger Zuckerlösung zur vollen Rotweinmaische zu dem in § 2 Nr. 4 angegebenen Zwecke mit den dort bezeichneten Beschränkungen behufs Herstellung von Rotwein."

Die Entsäuerung des Weines darf nur mit reinem[1], gefälltem kohlensaurem Kalk, nicht mit kohlensauren Alkalien geschehen.

Der kohlensaure Kalk bildet mit der freien sowohl wie mit der in Form von Weinstein vorhandenen Weinsäure weinsauren Kalk, welcher in Wasser und verdünntem Alkohol schwer löslich ist und deshalb zum größten Teile ausfällt. Bei Verwendung von viel kohlensaurem 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 $CaCO_3$ zu 1 hl Wein) soll nicht abgestumpft werden.

[1] Der natürliche Kalkstein (Marmor etc.) ist nicht rein; er enthält Eisenoxyd, Tonerde etc., zum Teil auch bituminöse Substanzen.

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 Weinsteins bewirkt wird. Nebenbei tritt noch eine geringe Volumvermehrung und damit eine minimale Verdünnung des prozentualen Säuregehaltes ein.

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 etc. der Aschengehalt unter die gesetzliche Grenze herabgesetzt würde; der Extrakt wird durch neu entstehende Extraktstoffe (Glyzerin etc.) mindestens ausgeglichen.

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. Gall, von dem dies Verfahren stammt, ging von der Annahme aus, daß der Most zur Erzielung eines guten Weines einen bestimmten Gehalt an Wasser, Säure und Zucker haben müsse, allein er ließ außer acht, daß diese Bestandteile noch längst nicht einen Traubenmost ausmachen. Zur Herabsetzung des Säuregehaltes wird der Most mit Wasser verdünnt; dadurch wird aber der an sich schon nicht genügende Zuckergehalt des Mostes noch weiter erniedrigt, so daß also zur Herstellung eines sog. Normalmostes mit etwa 20% Zucker ein beträchtliches Quantum Zucker in Form von Rohrzucker zugegeben werden muß.

Dies Verfahren ist vielfach zu einer großen Schmiererei ausgeartet.

Mit Rücksicht auf die Bestimmungen des neuen Weingesetzes ist es ratsam, nicht mehr die Moste (ausgenommen die volle Rotweintraubenmaische) nach vorstehendem Verfahren zu verbessern, sondern erst die vergorenen 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 übergallisierter Wein aber darf weder feilgehalten noch verkauft noch rückverbessert (verschnitten) werden. Denn er ist kein Wein mehr im Sinne des Gesetzes. 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. Ist der Extrakt- oder Aschengehalt eines Weines niedriger, als ihn das Gesetz vorschreibt, so kann man diesen Naturwein zunächst mit einem anderen gehaltreicheren Weine im Sinne des Gesetzes verschneiden und dann erst rationell verbessern. 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.

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:

§ 3. 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 Rotweintraubenmaische 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 und dergl.) 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 Trestern, Rosinen und Korinthen in der Branntweinbrennerei 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.

§ 7.[1] Die nachbenannten Stoffe, nämlich:

lösliche Aluminiumsalze (Alaun und dergleichen)[2], Baryumverbindungen, Borsäure, Glyzerin, Kermesbeeren, Magnesiumverbindungen, Salizylsäure, Oxalsäure, unreiner (freien Amylalkohol enthaltender) Sprit, unreiner (nicht technisch reiner) Stärkezucker, Strontiumverbindungen, Teerfarbstoffe,

oder Gemische, welche einen dieser Stoffe enthalten, dürfen Wein, weinhaltigen oder weinähnlichen Getränken, welche bestimmt sind, anderen

[1] Die §§ 5 und 6 behandeln den Schaumwein. — [2] Die unlöslichen Tonerde-Magnesia-Silikate: Kaolin, spanische Erde, welche zum Klären des Weines benutzt werden, gehören nicht hierher.

als Nahrungs- oder Genußmittel 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-, Süßweine) ausländischen Ursprungs in den Verkehr kommen.

Die in § 3[1] verbotene gewerbsmäßige[1] Herstellung von Tresterwein, das **Petiotisieren** besteht darin, daß man die ausgepreßten Trester mit einem Aufgusse von Zuckerwasser noch ein oder mehrere Male vergären läßt und die gewonnene Flüssigkeit für sich als Wein bezeichnet oder mit dem aus dem Moste erhaltenen Weine mischt. Bei diesem Verfahren erleidet der Wein eine so weitgehende Veränderung seines Wesens, daß er nicht mehr als unverfälschtes Produkt der Traube gelten kann, auch wird die Menge des Getränkes erheblich vermehrt.

§ 3[2] verbietet die gewerbsmäßige Herstellung von Hefewein, die gleichfalls eine starke Vermehrung im Gefolge hat. Der durch Abpressen der beim Abstechen des Weines am Boden verbleibenden flüssigen Weinhefe gewonnene Wein (Hefenpreßwein) ist Wein im Sinne des Gesetzes, d. h. wenn der Wein, dem er entstammt, ein solcher war.

Die Verwendung von Reinhefe oder anderer Hefe zur Umgärung von Wein wird durch den § 3[2] nicht berührt.

In § 3[3] 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[2] 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 etc. zu bezeichnen.

Der in § 3[5] 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 etc. 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.

[1] Die Herstellung von Tresterwein als Haustrunk ist gestattet.

der pomolog. Landesversuchsst. zu Graz. — Ellenberger, Pharm. Post 1897, Nr. 27 (Droguen u. Farbwarenhdlr. 1897, Nr. 62).

In § 3[6] wird der Zusatz von Obstmost und Obstwein, von Gummi und anderen den Extraktgehalt erhöhenden Stoffen verboten.

Die in § 7 benannten Zusätze sind nicht nur bei der gewerbsmäßigen Herstellung von Wein etc. 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 § 7 genannten Art dürfen nicht einmal in den Verkehr gebracht (verschenkt etc.) werden, selbst nicht bei Deklaration des Zusatzes.

Von mehreren der in § 7 angeführten Stoffe kommen geringe Mengen auch im Naturweine vor. (Siehe bei „Beurteilung".)

Ein Zusatz von unreinem Stärkezucker ist auch nach § 3[6] verboten.

Nach § 19 bleiben die Vorschriften des Gesetzes vom 14. März 1879 (Nahrungsm.-Ges.) 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 etc., die im Weingesetze nicht ausdrücklich berührt sind, auf Grund des Nahr.-Ges. zu beurteilen, z. B. ein übermäßig hoher Gehalt der Weißweine an Schwefelsäure.

Süßweine und süße Weine.[1]

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 %) enthalten.[2]

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 etc.;
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.

---

[1] Vergl. J. Nessler, Die Bereitung, Pflege u. Untersuchung des Weines, Stuttgart 1898; L. Grünhut, Die Chemie d. Weines, Stuttgart 1897. — [2] Weine, welche im fertigen Zustande keine nennenswerte Zuckermengen enthalten, heißen „trockne Weine".

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 Halbzibeben, edelfaulen Trauben[1], dargestellten Rheinischen Ausbruchweine.

Diese Zibebenmoste 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%;[2] er beträgt meist nur 8—9%.

Vergl. C. Neubauer, Landw. Versuchsst. 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 trocknem Wetter gesammelt und mehrere Monate auf Stroh ausgebreitet; infolge 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[3] 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_2O_5-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 durchlochtem 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%).

---

[1] Verdunsten von Wasser durch die von der Botrytis cinerea zerstörte, gelockerte Beerenhaut. — [2] Weinhefe kann bei genügend vorhandenen Nährstoffen Zuckerlösungen von höchstens 28% = 14% Alkohol vergären. — [3] Welche unter der Wirkung der Sonne, ohne Auflockerung der Beerenhaut durch Botrytis entstanden sind. — „Stocksüß“ im Gegensatz zu den künstlich getrockneten Beeren.

Vergl. C. Reitlechner, Weinl. 1886. **18**, 337; Hilgers Vierteljahrsschr. 1886. **1**, 75. — M. Barth, Forschungsber. 1896. **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 (Gönczer 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_2O_5-Gehalt höher als 0.060%, die Glyzerinmengen 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 (Forschungsb. 1894. 1, 120. 179) auch ausländische Rosinen und Zucker verwendet 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 kohlesaurem Kalk oder Kali, den Ersatz fehlender Säure durch Weinstein, Wein- oder Äpfelsäure, 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 Beimengung von Saccharin, von Pflanzen-, Mineral- und Anilinfarben (exkl. Safflor), von Glyzerin, Salizyl, Wasser, Bouquetextrakt, ätherischen Ölen oder sonstigen Flüssigkeiten, Weinextrakten etc.

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 etc. 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 etc.) nicht in konzentrierter Menge be-

sitzen, noch unveränderten Rohrzucker enthalten oder gar Zucker und Alkoholzusatz nebeneinander erkennen lassen.

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 angegorener durch Zusatz von 17% Alkohol stumm gemachter Most; vino tierno ist ein mit $^1/_6$ Alkohol versetzter Most von Trockenbeeren, die vor dem Pressen mit $^1/_3$ Wasser gemaischt werden müssen, da sonst die Masse zu dickflüssig wäre. Arope wird durch Einkochen des vino dulce auf $^1/_3$ erhalten. Color ist der über freiem Feuer unter Überschäumen auf $^2/_5$ 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.; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 196.

Über die sog. gekochten Weine (vini cotti) siehe G. Paris, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 164.

Die konzentrierten Süßweine enthalten keinen Spritzusatz; ihr Alkohol ist durch Gärung entstanden; sie besitzen die Bestandteile der Trauben: Traubenzucker, Phosphorsäure etc. in konzentrierter Menge und sind besonders als Medizinalweine geeignet.

II. 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 Moskato- 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.[1] Die bekannten Samosweine werden in dieser Weise hergestellt, viele der im Handel befindlichen sind jedoch Kunstprodukte.

Siehe noch E. List, Forschungsb. 1896. **3**, 81.

Zu den alkoholisierten Mosten, den Süßweinen, welche durch einfachen Spritzusatz zu konzentriertem Moste erzeugt wurden, sind

[1] 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).

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 $^1/_3$ 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, entstammen Mosten mit 25—30% Zucker. 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 unter Zusatz von 3% Alkohol in Lagerfässer abgelassen. Beim Ablassen von der Hefe bekommt der Wein einen zweiten und endlich im Ausfuhrhafen einen dritten Alkoholzusatz, so daß schließlich ein Wein mit etwa 16% Alkohol gewonnen wird. Zur Erhöhung des Extrakt- bezw. Zuckergehaltes wird ihm zuweilen etwas eingekochter, vielfach mit Hollunderbeeren gefärbter Most (Geropiga) zugesetzt.

Der rote Port verliert bei längerem Lagern seine Farbe, daher man ihn auch, um ihn älter erscheinen zu lassen, mit weißem Weine mischt. Eine Konzentration findet also bei dem Portweine nicht statt, der Phosphorsäuregehalt ist derjenige gewöhnlicher trockner Weine; die roten Portweine enthalten viel Gerbstoff (Grünhut fand in 8 Proben 0.080—0.157%).

Vergl. W. Fresenius 1897. **36**, 109. 119.

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. dtsch. 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, bes. Phosphorsäure. Vielfach haben sie noch einen gleichzeitigen Zusatz von Sprit und Konservierungsmitteln (Salizylsäure) erfahren.

Die sog. Façonweine sind Kunstprodukte, welche durch Vermischen von Wein, Wasser, Zucker, Sprit, Glyzerin, Essenzen etc. hergestellt werden.

Bedauerlich ist es, daß viele sog. süße Medizinalweine weiter gar nichts sind als Weine 3. Klasse oder sog. Façonweine.

Die Untersuchung der Süßweine ist dieselbe wie die der gewöhnlichen Weine; einige abweichende Methoden (Extrakt, Glyzerin, 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 desselben unterrichtet man sich durch Spindelung des filtrierten Mostes 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 Grad.

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 Zuckergehalt mit Hilfe der Tabelle S. 449.

Ferner kann man aus den Oechslegraden auf den Alkoholgehalt des Mostes nach seiner Vergärung schließen. Da aus 2% Zucker annähernd 1 Gewichtsproz. Alkohol entsteht, dividiert man den Zuckergehalt 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.[1]

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 $^1/_4$ % 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 bezw. 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 ccm Most hinzugezählt.

Beispiel: Direkt gefundene Oechsle-Grade 80.4
Alkohol gefunden 0.94 × 10 . . 9.0
Ursprüngliche Oechsle-Grade 89.8.

[1] 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 Ermittelung 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 $\frac{3.75}{0.485} = 7.73°$ Oechsle in Rechnung zu bringen sein.

Für obiges Beispiel würde sich die Berechnung wie folgt gestalten.

Oechsle-Grade des entgeisteten Mostes (siehe a) = 82.20
hierzu 0.94 × 7.73 . . . . . = 7.27
= 89.47.

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 Ermittelung der Maximal- und Minimalwerte, nicht aber zur Berechnung der Trockensubstanz, des Nichtzuckers etc. herangezogen werden.

3. **Trockensubstanz.** Von einer direkten Trockensubstanzbestimmung im Moste ist in der Regel abzusehen, da sich bei den überhaupt anwendbaren mittleren und höheren Temperaturen eine Gewichtskonstanz nicht oder nur sehr schwer erreichen läßt. Die Trockensubstanzberechnungen aus dem spezifischen Gewichte des Mostes sind unter Anwendung folgender Tabelle von A. Halenke und W. Möslinger vorzunehmen.

Grade Oechsle 15° C.	g Trockensubstanz in 100 ccm Most	Grade Oechsle 15° C.	g Trockensubstanz in 100 ccm Most	Grade Oechsle 15° C.	g Trockensubstanz in 100 ccm Most	Grade Oechsle 15° C.	g Trockensubstanz in 100 ccm Most
50[1]	13.13	60	15.76	70	18.40	80	21.05
51	13.39	61	16.02	71	18.66	81	21.32
52	13.66	62	16.29	72	18.93	82	21.58
53	13.92	63	16.55	73	19.19	83	21.85
54	14.18	64	16.82	74	19.46	84	22.11
55	14.44	65	17.08	75	19.72	85	22.38
56	14.71	66	17.34	76	19.99	86	22.65
57	14.97	67	17.61	77	20.25	87	22.91
58	15.23	68	17.87	78	20.52	88	23.18
59	15.50	69	18.14	79	20.78	89	23.44

[1] = spez. Gew. 1.050.

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
90	23.71	96	25.31	101	26.65	106	27.99
91	23.98	97	25.58	102	26.92	107	28.22
92	24.24	98	25.85	103	27.18	108	28.48
93	24.51	99	26.11	104	27.45	109	28.75
94	24.78	100	26.38	105	27.72	110	29.02
95	25.05						

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 $^6/_5$ multipliziert.

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.

$$l = \frac{0.525.s + \alpha}{1.48}$$

l = Gramme Lävulose in 100 ccm Most,
d = „ Dextrose „ „ „
s = „ Gesamtzucker „ „ „
α = Grade Linksdrehung des Mostes im 100 mm-Rohre,
$[\alpha]D^{15}$ für Dextrose = + 52.50,
$[\alpha]D^{15}$ für Lävulose = — 95.50.

Vergl. S. 329; 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 Auslaugeverfahren bestimmt. (Geräumige Platinschale!)

11. **Phosphorsäure.** 50 ccm Most werden in einem mit Wattepfropf lose bedeckten Glaskölbchen bis zur vollendeten freiwilligen Gärung beiseite gestellt. Der Gesamtinhalt 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.

Die Untersuchung des Weines.[1]

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 $1^1/_2$ 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[2] 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.[3]

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] 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. — [2] In nur teilweise gefüllten Fässern können sich Mikroorganismen angesiedelt haben (Kahm-, Essigpilz), welche die Zusammensetzung des Weines beeinflussen. — [3] Die Vorschriften 1—4 beziehen sich auf die Entnahme von Proben für gerichtliche Untersuchungen; für gewöhnliche Untersuchungen genügt 1 Flasche (= $^3/_4$ Liter). Für gerichtliche Untersuchungen dürfen nur amtlich geeichte Meßgeräte Verwendung finden.

1. Spezifisches Gewicht, 2. Alkohol, 3. Extrakt, 4. Mineralbestandteile, 5. Schwefelsäure bei Rotweinen, 6. Freie Säuren (Gesamtsäure), 7. Flüchtige Säuren, 8. Nichtflüchtige Säuren, 9. Glyzerin, 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 Säure, 17. Saccharin, 18. Salizylsäure, 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.[1]

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.

[1] 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, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. 1, 809.

c) Geschmack und Geruch. Prüfung auf erhebliche Mengen unvergorenen Zuckers, Hefegeschmack, Faßgeschmack, Essig-, Milchsäurestich, auf abnorm bitteren Geschmack, Böcksern etc.

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.[1]

Als Pyknometer ist ein durch einen Glasstopfen verschließbares oder mit becherförmigem Aufsatze 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.[2]

Das Pyknometer wird in reinem und trocknem Zustande leer gewogen, nachdem es $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde im Wagenkasten gestanden hat. Dann wird es gegebenenfalls mit Hilfe eines fein ausgezogenen Glockentrichters 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 $^1/_2$ 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 Gewichts 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:

$$s = \frac{c - a}{b - a}.$$

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

[1] Bei nichtgerichtlichen Untersuchungen kann man das spezifische Gewicht mit gleicher Genauigkeit mittels der Westfalschen Wage ermitteln. — [2] Die Reischauerschen Pyknometer sind genauer. Siehe auch: Fr. Bolm, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. 3, 667.

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 trocknem 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

$$b - a = 50 \text{ und } = 0.02\ (c - a).$$"

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.[1]

2. Bestimmung des Alkohols.

„Der zum Zwecke der Bestimmung des spezifischen Gewichtes (Nr. 1) im Pyknometer enthaltene Wein[2] 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. XII) 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 enthaltenen geringen Mengen keinen merklichen Einfluß auf das spezifische Gewicht des Destillates ausüben.

---

[1] Flaschenweine, auf deren Oberfläche sich eine Kahmhaut findet, sind als verdorben anzusehen und nicht oder nur in bestimmter Richtung zu untersuchen. — [2] bezw. 50 ccm bei 15° C. mittels geeichter Pipette abgegemessenen Weines.

Siehe indessen: C. Amthor, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. 1, 811.

Einfacher ist es, von 100 ccm Wein etwa $^3/_4$ 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).

„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 entsprechende Zahl E wird aus der zweiten Spalte dieser Tafel entnommen.

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 $2^1/_2$ Stunden in einen Trockenkasten, zwischen dessen Doppelwandungen Wasser lebhaft siedet, läßt dann im Exsikkator erkalten und findet durch Wägung den genauen Extraktgehalt.

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.

Berechnung zu a) und b). Wurden aus a Kubikzentimetern Wein b Gramm Extrakt erhalten, so sind enthalten:

$$x = 100\,\frac{b}{a}$$ 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[1] 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 lichtem 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 $2^1/_2$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, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 811 u. 812 (Einfluß des Essigstiches und des Barometerstandes). — Fr. Bolm, das. 1900. **3**, 689.

Es empfiehlt sich, bei Süßweinen (wo keine direkte Extraktbestimmung ausgeführt wird) zur Kontrolle des rechnerisch gefundenen Extraktwertes das spezifische Gewicht des entgeisteten (auf etwa $^1/_3$ eingeengten und wieder auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten) Weines direkt zu bestimmen.

Vergl. W. Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1899. **38**, 35.

Bezüglich der Extrakttabelle sei bemerkt, daß die Tabelle XII 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. 451) 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.

Die Halenke-Möslingersche Extrakttabelle ist von W. Fresenius er-

[1] Forschungsber. 1896. **3**, 286.

weitert und findet sich in dessen Anleitung z. chem. Unters. d. 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.

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 kohlensaure Alkali durch Einwirkung von glühender Kohle teilweise zu metallischem 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. **1**, 166; ferner Fr. Bolm, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 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.

5. Bestimmung der Schwefelsäure in Rotweinen.

„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 stehenden 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."

$$\underset{233.46}{BaSO_4} \times 0.3429 = \underset{80.06}{SO_3}; \quad \underset{233.46}{BaSO_4} \times 0.7468 = \underset{174.36}{K_2SO_4}.$$

Nach W. Fresenius[1] läßt sich der $BaSO_4$-Niederschlag leichter klar abfiltrieren, wenn man vor der Fällung einige Tropfen Chlorammonium zusetzt.

Da der $BaSO_4$-Niederschlag meist kleine Mengen $BaCl_2$ mit sich reißt, die auch durch das Auswaschen nicht völlig entfernt werden, würde durch das Abrauchen des Niederschlages mit H_2SO_4 aus dem $BaCl_2$ auch $BaSO_4$ entstehen.

Beim Verbrennen des Niederschlages mit dem Filter kann ein Teil $BaSO_4$ durch Kohle zu BaS reduziert werden, beim Glühen kleiner Niederschlagmengen an der Luft wird jedoch $BaSO_4$ zurückgebildet. Größere Mengen $BaSO_4$ sollen nicht mit dem Filter verbrannt werden.

$BaSO_4$-Niederschläge aus Rotwein enthalten oft Farbstoffe und andere Salze. Zu ihrer Reinigung wird der geglühte Niederschlag mit etwas Na_2CO_3 und KNO_3 geschmolzen, die Schmelze in H_2O gelöst, der Rückstand abfiltriert und ausgewaschen, die alkalische Lösung mit HCl angesäuert, zur Verjagung der Salpetersäure abgedampft, mit HCl aufgenommen und mit $BaCl_2$ gefällt.

M. Ripper (Journ. prakt. Chem. 1892. **46**, 427) behandelt das geglühte $BaSO_4$ 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[2] 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[3]: Man bereitet sich eine Chlorbaryumlösung, indem man 10 g trocknes kristallisiertes Chlorbaryum ($BaCl_2 + 2\,H_2O$) 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_2SO_4 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 $BaCl_2$ gibt. Wird z. B. das Filtrat der Probe, zu welcher 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.

---

[1] Anleitung zur chemischen Analyse des Weines, 118. — [2] Von Moritz Amson in Stuttgart zu beziehen. — [3] E. Houdard, Bull. soc. chim. **36**, 546; Berl. Ber. 1882. **15**, 264.

6. Bestimmung der freien Säure (Gesamtsäure).

„25 ccm Wein werden bis zum beginnenden Sieden erhitzt und die heiße Flüssigkeit mit einer Alkalilauge, welche nicht schwächer als $^1/_4$ normal ist, titriert. Wird Normallauge verwendet, so müssen Büretten von etwa 10 ccm Inhalt benutzt werden, welche die Abschätzung von $^1/_{10}$ ccm gestatten. Der Sättigungspunkt wird durch Tüpfeln auf empfindlichem violetten Lackmuspapier festgestellt; dieser Punkt ist erreicht, wenn ein auf das trockene Lackmuspapier aufgesetzter Tropfen keine Rötung mehr hervorruft. Die freien Säuren sind als Weinsteinsäure zu berechnen."

Da die Weinsäure $\begin{matrix}CH(OH)-COOH\\ |\\ CH(OH)-COOH\end{matrix}$ zweibasisch ist, entspricht

$$1 \text{ Mol. KOH} = \frac{150}{2} = 75 \text{ Mol.}, \quad 1 \text{ ccm Norm.-KOH also } 0.075 \text{ Weinsäure.}$$

Wurden zur Sättigung von 25 ccm Wein 6 ccm $^1/_4$ Norm.-KOH verbraucht, so enthalten 100 ccm $= 6 \times 0.075 = 0.45$ g freie Weinsäure; $\left(\frac{6 \times 0.075 \times 4}{4} = 0.45\right)$.

Bei Weißweinen setzt man, um den Neutralitätspunkt annähernd zu erkennen, einige Tropfen Lackmustinktur 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 $^1/_4$ Norm.-NaOH von der Weinsteinsäure als Grundlage auszugehen. (A. Halenke u. W. Möslinger.[1])

Herstellung der Normal-Weinsteinsäurelösung: 18.75 g = $^1/_4$ Äquivalent chemisch reine kristallisierte bei 100° getrocknete Weinsteinsäure werden in einem $^1/_4$ 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 $^1/_4$ Normal-Lauge zu erhalten, aufs Vierfache mit ausgekochtem Wasser verdünnt. Nochmalige Kontrolle mit Normal-Weinsteinsäure. — Eventuell Herstellung einer $^1/_4$ Normal-Weinsteinsäurelösung. Dieselbe ist nicht besonders haltbar.

Azolitminpapier[2]: 0.2 g feingepulverte Azolitminsäure[3] werden in einer Porzellanschale in 250 ccm siedendheißem Wasser und 1.25 ccm Normal-Alkali gelöst. Durch diese Lösung zieht man Streifen neutralen Filtrierpapieres[4] und trocknet diese in dunklem — nicht Laboratoriums- — Raume (2 Tage). Das Papier ist vor Licht und Luft geschützt aufzubewahren.

---

[1] Ztschr. anal. Chem. 1895. **34**, 278. — [2] Nach A. Halenke u. W. Möslinger, Ztschr. anal. Chem. 1895. **34**, 278. — [3] Von Gehe & Co.-Dresden. — [4] Nr. 595 von Schleicher und Schüll in Düren.

Lackmustinktur: Man kocht gepulverten Lackmus drei- bis viermal mit 85 proz. Alkohol aus, filtriert die wertlose alkoholische Lösung ab, verjagt den Alkohol aus dem Rückstande und löst diesen in 6 T. H_2O. Da die Lösung meist etwas freies Alkali enthält, versetzt man sie bis eben zur Violettfärbung mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure. — Statt dieser Tinktur kann auch obige Azolitminlösung benutzt werden.

7. Bestimmung der flüchtigen Säuren.

„Man bringt 50 ccm Wein in einen Rundkolben von 200 ccm Inhalt und verschließt den Kolben durch einen Gummistopfen mit zwei Durchbohrungen; durch die erste Bohrung führt ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes, dünnes, unten fein ausgezogenes, oben stumpfwinkelig umgebogenes Glasrohr, durch die zweite ein Destillationsaufsatz mit einer Kugel, welcher zu einem Liebigschen Kühler führt. Als Destillationsvorlage dient eine 300 ccm fassende Flasche, welche an der einem Rauminhalte von 200 ccm entsprechenden Stelle eine Marke trägt. Die flüchtigen Säuren werden mit Wasserdampf überdestilliert. Dies geschieht in der Weise, daß man das bis auf den Boden des Destillierkolbens reichende enge Glasrohr durch einen Gummischlauch mit einer ein Sicherheitsrohr tragenden Flasche in Verbindung setzt, in welcher ein lebhafter Strom von Wasserdampf entwickelt wird. Durch Erhitzen des Destillierkolbens mit einer Flamme engt man unter stetem Durchleiten von Wasserdampf den Wein auf ca. 25 ccm ein und trägt dann durch zweckmäßiges Erwärmen des Kolbens *B* dafür Sorge, daß die Menge der Flüssigkeit in demselben sich nicht mehr ändert. Man unterbricht die Destillation, wenn 200 ccm Flüssigkeit übergegangen sind, versetzt das Destillat mit Phenolphthalein und bestimmt die Säuren mit einer titrierten Alkalilösung. Die flüchtigen Säuren sind als Essigsäure ($C_2H_4O_2$) zu berechnen.“

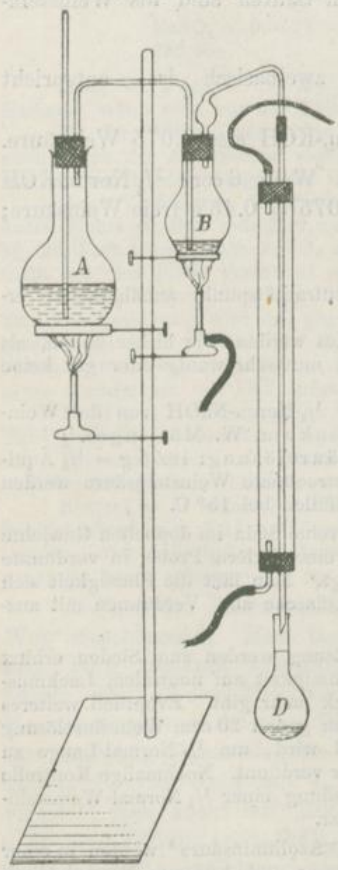

Fig. 18.

1 ccm $^1/_{10}$ Norm.-KOH = 0.006 Essigsäure.

Die flüchtigen Säuren werden zur Zeit noch als Essigsäure berechnet, wenngleich 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. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. **5**, 1053.

Bei stark essigstichigen Weinen enthalten die 200 ccm 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.[1])

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 des für das alkoholische Destillat von 100 ccm Wein benötigte Menge $^1/_{10}$ N.-KOH.

8. Bestimmung der nichtflüchtigen Säuren.

„Die Menge der nichtflüchtigen Säuren im Weine, welche als Weinsteinsäure anzugeben sind, wird durch Rechnung gefunden."

Man rechnet die in 100 ccm 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. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. **5**, 481. 482.

8 a. Bestimmung der Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure.

Für die Bestimmung dieser nichtflüchtigen Säuren sind vielfach Methoden vorgeschlagen worden, die aber zum Teil nicht zuverlässig, zum Teil nicht weiter nachgeprüft sind; ich beschränke mich auf die Mitteilung der Literatur unter Hinweis auf K. Windisch: Die chem. Unters. des Weines, wo die verschiedenen Verfahren beschrieben sind.

Äpfelsäure: 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. — A. Hilger u. H. Ley, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 795. — Vergl. noch W. Möslinger, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 1121.

Bernsteinsäure: 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. — A. Rau, Arch. f. Hyg. 1892. **14**, 225.

[1] Forschungsber. 1897. **4**, 329.

Zitronensäure: J. Nessler u. M. Barth, Ztschr. anal. Chem. 1882 **21**, 62. — A. Klinger u. A. Bujard, Ztschr. angew. Chem. 1891, 514.

Zum qualitativen Nachweise der Zitronensäure werden nach W. Möslinger[1] 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 bis 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 $^1/_{10}$ seines Volumens (0.5 ccm) Eisessig und fügt tropfenweise eine gesättigte Lösung von Bleiacetat zu. Bei Anwesenheit von Zitronensäure entsteht eine Fällung oder Trübung, welche sich in der Wärme auflöst und in der Kälte wieder erscheint. Bei Abwesenheit von Zitronensäure 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 bezw. eines kleinen Überschusses über die gefundene Weinsteinacidität in Weinstein übergeführt werden.

Vergl. W. Seifert, Ber. der k. k. Versuchsst. für Obst- u. Weinbau in Klosterneuburg 1901, 3; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **5**, 1180.

8 b. Bestimmung der Milchsäure.

Nach W. Möslinger[2] 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 in einer Platinschale verdampft, der Rückstand wird dann vorsichtig verkohlt und — die Asche weiß zu brennen ist überflüssig — seine Alkalität mit $^1/_2$ Norm.-Salzsäure bestimmt und in Kubikzentimetern Norm.-Alkali ausgedrückt.

1 ccm Aschenalkalität = 0.090 g Milchsäure oder, wenn diese in Weinsäure unzurechnen 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

[1] Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 105. — [2] Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 1123.

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.

Siehe noch: R. Kunz, Vorkommen und Bestimmung der Milchsäure im Weine. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 673. — E. Mach u. K. Portele, Landw. Versuchsst. 1890. **37**, 305.

8c. Bestimmung der Ester.

a) Gesamt-Ester. Man versetzt 25 ccm Wein in einem Kolben aus Jenaer Glas mit einer genau gemessenen, überschüssigen Menge $^1/_{10}$ Norm.-Alkali, läßt die Mischung 24 Stunden in verschlossenem Kolben stehen und titriert dann das nicht gebundene Alkali mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure zurück (Zugabe überschüssiger Schwefelsäure und Zurücktitrieren des Überschusses mit $^1/_{10}$ Norm.-Kalilauge). Von der verbrauchten Alkalimenge zieht man die nach 6. gefundene, zur Sättigung der Gesamtsäuren des Weines erforderte Menge $^1/_{10}$ Norm.-Alkali ab, um die zur Verseifung der Gesamtester erforderlichen Kubikzentimeter $^1/_{10}$ Normal-Kalilauge zu erhalten. — Die zur Verseifung der Ester in 100 ccm Wein nötige Menge $^1/_{10}$ 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 Phenolphtalein und 25 ccm absolutem, neutralem Alkohol mit $^1/_{10}$ Norm.-Alkali. Weitere 25 ccm des Destillates versetzt man mit 25 ccm absolutem, neutralem Alkohol und 25 ccm $^1/_{10}$ Norm.-Kalilauge, läßt 2—3 Stunden verschlossen stehen und mißt (wie sub a) den Alkaliüberschuß mit $^1/_{10}$ 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 Gesamtesterzahl und der Esterzahl der flüchtigen Ester gibt die Esterzahl der nichtflüchtigen Ester.

Vergl. C. Schmitt, Die Weine des Herzogl. Nassauischen Kabinettskellers, Berlin 1893, 60. — W. Seifert, Ztschr. f. Nahr.-Unters. u. Hygiene 1893. **7**, 125. — K. Windisch, Die chem. Unters. u. Beurt. d. Weines, 197.

9. Bestimmung des Glyzerins.

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 Quarzsand und soviel Kalkmilch von 40 Prozent Kalkhydrat[1], daß auf je 1 g Extrakt 1.50 bis 2 ccm Kalkmilch kommen und verdampft fast bis zur Trockne. Der feuchte Rückstand wird mit etwa 5 ccm Alkohol von

[1] Hergestellt durch Löschen von 151 g gebranntem Marmorkalk und Mischen mit insgesamt 500 ccm Wasser.

96 Maßprozent versetzt, die an der Wand der Porzellanschale haftende Masse mit einem Spatel losgelöst und mit einem kleinen Pistill unter Zusatz kleiner Mengen Alkohol von 96 Maßprozent zu einem feinen Brei zerrieben. Spatel und Pistill werden mit Alkohol von gleichem Gehalte abgespült. Unter beständigem Umrühren erhitzt man die Schale auf dem Wasserbade bis zum Beginne des Siedens[1] und gießt die trübe alkoholische Flüssigkeit durch einen kleinen Trichter in ein 100 ccm-Kölbchen. Der in der Schale zurückbleibende pulverige Rückstand wird unter Umrühren mit 10—12 ccm Alkohol von 96 Maßprozent wiederum heiß ausgezogen, der Auszug in das 100 ccm-Kölbchen gegossen und dies Verfahren so lange wiederholt, bis die Menge der Auszüge etwa 95 ccm beträgt; der unlösliche Rückstand verbleibt in der Schale. Dann spült man das auf dem 100 ccm-Kölbchen sitzende Trichterchen mit Alkohol ab, kühlt den alkoholischen Auszug auf 15° C. ab und füllt ihn mit Alkohol von 96 Maßprozent auf 100 ccm auf. Nach tüchtigem Umschütteln filtriert man den alkoholischen Auszug durch ein[2] Faltenfilter in einen eingeteilten Glaszylinder. 90 ccm Filtrat werden in eine Porzellanschale übergeführt und auf dem heißen Wasserbade unter Vermeiden des lebhaften Siedens des Alkohols eingedampft. Der Rückstand wird mit kleinen Mengen absoluten Alkohols aufgenommen, die Lösung in einen eingeteilten Glaszylinder mit Stopfen gegossen und die Schale mit kleinen Mengen absolutem Alkohol nachgewaschen, bis die alkoholische Lösung genau 15 ccm beträgt. Zu der Lösung setzt man dreimal je 7.5 ccm absoluten Äther und schüttelt nach jedem Zusatze tüchtig durch. Der verschlossene Zylinder bleibt so lange stehen, bis die alkoholisch-ätherische Lösung ganz klar geworden ist (der entstandene Bodensatz enthält zuweilen kristallinische Ausscheidungen [Nadeln] von Mannit.) Hierauf gießt man die Lösung in ein Wägegläschen mit eingeschliffenem Stopfen. Nachdem man den Glaszylinder mit etwa 5 ccm einer Mischung von 1 Raumteil absolutem Alkohol und $1^1/_2$ Raumteilen absolutem Äther nachgewaschen und die Waschflüssigkeit ebenfalls in das Wägegläschen gegossen hat, verdunstet man die alkoholisch-ätherische Flüssigkeit auf einem heißen, aber nicht kochenden Wasserbade[3], wobei wallendes Sieden der Lösung zu vermeiden ist. Nachdem der Rückstand im Wägegläschen dickflüssig geworden ist, bringt man das Gläschen in einen Trockenkasten[4], zwischen dessen Doppelwandungen Wasser lebhaft siedet, läßt nach einstündigem Trocknen im Exsikkator erkalten und wägt.

Berechnung. Wurden a Gramm Glyzerin gewogen, so sind enthalten:

$$x = 1.111\ a$$ Gramm Glyzerin in 100 ccm Wein."

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

[1] Nicht stärker! — [2] Möglichst kleines. — [3] Oder auf dem Trockenschranke. — [4] Mit möglichst kleiner Zelle.

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 Glyzerin gewogen, so sind enthalten:

$$x = 2.222\ a \text{ Gramm Glyzerin in } 100 \text{ ccm Wein.}$$

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 Glyzerin ist nicht rein; es enthält einerseits stickstoffhaltige Körper, sowie Mineralstoffe, unter Umständen auch Mannit, andererseits geht beim Abdunsten und Trocknen auch Glyzerin verloren. Die bislang beobachteten Beziehungen des Glyzerins zu den übrigen Weinbestandteilen sind aber sämtlich auf dies unreine Glyzerin 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. Ctrlh. 1884. **25**, 483; 1886. **27**, 244. — J. Moritz, Chem.-Ztg. 1884. **8**, 1743; Arb. v. Kaiserl. Ges.-Amte 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, Glyzerinbest. in vergorenen Getränken, Berlin 1890. — M. T. Lecco, Chem.-Ztg. 1892. **16**, 504. — B. Proskauer, Pharm. Ctrlh. 1892. **33**, 369. — P. Kulisch, Forschungsb. 1894. **1**, 280. 311. 361. — H. D. Paxton, Chem. News. 1894. **69**, 235; Chem.-Ztg. 1894. **18**, Rep. 156.

Weitere Literatur über Glyzerinbestimmungsmethoden siehe bei K. Windisch, Die chem. Unters. u. Beurt. des Weines; ferner in Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette etc.

10. Bestimmung des Zuckers.

„Die Bestimmung des Zuckers geschieht gewichtsanalytisch mit Fehlingscher Lösung.

Herstellung der erforderlichen Lösungen.

1. Kupfersulfatlösung: 69.278 g kristallisiertes Kupfersulfat werden mit Wasser zu 1 Liter gelöst.

2. Alkalische Seignettesalzlösung: 346 g Seignettesalz (Kalium-

natriumtartrat) und 103.2 g Natriumhydrat werden mit Wasser zu 1 Liter gelöst und die Lösung durch Asbest filtriert.[1]

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[2]; 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 = 2.77fache 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."

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[3] und im Wasserbade auf etwa 25 ccm eingedampft. Behufs Entfernung von Gerbstoff und Farbstoff fügt man zu dem entgeisteten Weinrückstande, sofern es sich um Rotweine oder erhebliche Mengen Gerbstoff enthaltende Weißweine handelt, 5—10 g

[1] Siehe bei d. Tabellen f. d. Zuckerbestimmung am Schlusse des Buches. — [2] 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. — [3] Um Inversion von etwa vorhandenem Rohrzucker zu verhüten. Ein Überschuß an Alkali ist zu vermeiden.

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[1], 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 $^1/_5$ 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, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 813.

a) Bestimmung des Invertzuckers.

„In einer vollkommen glatten Porzellanschale werden 25 ccm Kupfersulfatlösung, 25 ccm Seignettesalzlösung und 25 ccm Wasser gemischt und auf einem Drahtnetz zum Sieden erhitzt. In die siedende Mischung läßt man aus einer Pipette 25 ccm 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 und zuletzt mit Alkohol und Äther aus. Nachdem das Röhrchen mit dem Kupferoxydulniederschlage bei 100° C. getrocknet ist, erhitzt man letzteren stark bei Luftzutritt, verbindet das Röhrchen alsdann mit einem

[1] Um etwa vorhandene Phosphate zu beseitigen.

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. Dann läßt man das Kupfer im Wasserstoffstrome erkalten und wägt. Die dem gewogenen Kupfer entsprechende Menge Invertzucker entnimmt man der Tafel IV.

Die Reinigung des Asbestfilterröhrchens 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. 10a 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:

$$x = 0.95\ (b - a)$$ 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.

Vergl. C. Amthor, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 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 etc.

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[1], füllt bis zur Marke auf und filtriert durch ein trocknes Filter. 50 ccm des Filtrates bringt man wieder in ein 100 ccm-Kölbchen, fällt das überschüssige Blei mit einer genügenden Menge Natriumphosphatlösung (oder mit festem Na_2HPO_4), füllt bis zur Marke auf und filtriert. In 50 ccm (= 2.5 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 kohlensauren Kali alkalisch gemachten, oder 5.5 ccm des zur Polarisation verwendeten, im Verhältnisse 10 : 11 verdünnten Weines[2] werden mit 2 ccm Fehlingscher Lösung — diese ist getrennt aufzubewahren und jedesmal frisch zu mischen — in einem Reagenzglase 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 Natron im Überschuß versetzt, mit Wasser auf 250 ccm gebracht und wieder filtriert. In 25 ccm dieses Filtrates bestimmt man den Invertzucker nach Meißl.

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.

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 Kubik-

[1] Schütteln, Absetzenlassen und durch weiteren Zusatz von Bleiessig prüfen, ob die Fällung vollständig war. — [2] 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.

zentimeter Norm.-HCl zu, als man vorher Norm.-NaOH bei der Neutralisation gebrauchte, bringt das Volumen auf 75 ccm und invertiert nach der Zollvorschrift (Zusatz von 5 ccm HCl vom spez. Gew. 1.19 etc.; s. S. 301). 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. Na_2CO_3-Lösung hinzu, ergänzt auf 100 ccm und verwendet 50 ccm zur Zuckerbestimmung.

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 kohlensaurem 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. 452.

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 niederer 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'instut. Pasteur 1894. **8**, 109; Hilgers Vierteljahrsschr. 1894. **9**, 88 u. 233.

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[1], im Wasserbade auf $^1/_3$ eingedampft[2], auf das ursprüngliche

[1] Um die Inversion etwa vorhandenen Rohrzuckers durch die Säure des Weines zu vermeiden. — [2] Um den Alkohol zu beseitigen, welcher das Drehungsvermögen des Invertzuckers vermindern könnte. Vergl. F. Rathgen, Ztschr.

Maß wieder aufgefüllt und mit 3 ccm Bleiessig versetzt[1]; der entstandene Niederschlag wird abfiltriert.[2] 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 $^1/_{10}$ vermehrt worden, worauf Rücksicht zu nehmen ist.[3]

b) Bei Rotweinen. 60 ccm Rotwein werden mit Alkali neutralisiert, im Wasserbade auf $^1/_3$ 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 $^1/_5$ vermehrt.[4]

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 Weinrückstande setzt man 5—10 g gereinigte Tierkohle, rührt unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit einem Glasstabe gut um und filtriert 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."[5]

Ein genaues Einhalten obiger Vorschriften ist nicht nötig, bei Süßweinen auch nicht immer möglich.

---

anal. Chem. 1888. **27**, 433; A. Bornträger, Ztschr. angew. Chem. 1889, 505. M. Barth, Forschungsb. 1896. **3**, 27. — [1] 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 ± 0-Polarisation der meisten mit Tierkohle entfärbten Weine beweist. Vergl. J. Nessler u. M. Barth, Ztschr. anal. Chem. 1882. **21**, 55. — [2] Die ersten trübe durchgehenden Tropfen des Filtrates fängt man gesondert auf und gibt sie wieder auf das Filter zurück. — [3] Man polarisiert deshalb im 220 mm-Rohre oder multipliziert die Drehung im 200 mm-Rohre mit 1.1. — [4] Man polarisiert im 200 mm-Rohre und multipliziert die Drehung mit 1.2. — [5] 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, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 813.

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 Na_2CO_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 Na_2CO_3 oder Na_2SO_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 Na_2CO_3 oder Na_2SO_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 Na_2CO_3 oder Na_2SO_4 verwendet man besser Natriumphosphat in Substanz oder Lösung. Vergl. S. 469.

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.

Deutung des Polarisationsergebnisses.

1. Der Wein zeigt bei der direkten Polarisation keine ($\pm$ 0) oder eine 0.3° nicht überschreitende Drehung.

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!

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 Zollinversionsverschrift behandelt, neutralisiert, auf 50 ccm auffüllt und im 200 mm-Rohr polarisiert. Verdoppelung des Resultates und Multiplikation mit 1.2.

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° vergären gelassen.[1] Ist die Kohlensäureentwicklung beendet, dann füllt man wieder auf 50 ccm (oder auf 100 ccm) auf, fällt mit Bleiessig etc., filtriert und polarisiert.

Zeigt sich jetzt Rechtsdrehung, so war die ±-Drehung durch Kartoffelzucker und linksdrehenden Zucker bedingt.

2. Die direkte Polarisation ergab eine Rechts(+)drehung: Diese kann bedingt sein durch:

a) unreinen Stärkezucker;

b) unvergorenen Rohrzucker.

Invertiere!: Resultiert eine gleich große Linksdrehung, so ist Rohrzucker nachgewiesen.

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 ± 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.

---

[1] 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.

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° 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° 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° bis höchstens 0.6° 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° 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.

α) 210 ccm Wein werden im Wasserbade auf $^1/_3$ 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.[1]

β) Die vergorene Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen einer 20 proz. Kaliumacetatlösung versetzt[2] 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

[1] 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. — [2] Um etwa vorhandene Weinsäure in Weinstein überzuführen.

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°[1], 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."

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 L. Grünhut[2] 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°, dem spezifischen Drehungsvermögen des Invertzuckers, und — 93.3°, 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°. Sind im Weine Rohrzucker oder die Kohlehydrate des Stärkezuckers mit $[\alpha]D = + 66.6$ bis + 191.6, so muß das

[1] 0.5° Wild im 200 mm-Rohre. — [2] Ztschr. f. anal. Chem. 1897. **36**, 168.

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 scheinbbare spezifische Drehungsvermögen des Zuckerkomplexes. In dieser Formel bedeutet α 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 -45^0 und 0^0, 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: α) 210 ccm Wein etc. (S. 476).

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."

Von den zahlreichen Vorschlägen zur Prüfung der Weine auf zugesetzte Farbstoffe seien folgende angeführt:[1]

a) Ausschütteln des Weines mit Äther nach dem Übersättigen mit Ammoniak.

Methode von Falières-Ritter.[2]

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 Porzellanschale, 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 Auszugs rein weiß geblieben. War Fuchsin vorhanden, so hat sich aus der völlig farblosen ammoniakalischen ätherischen Lösung beim Verdunsten die rote Farbe wieder hergestellt und ist auf der Woll-

[1] Vergl. A. Hasterlik, Mitteil. a. d. pharm. Institute u. Labor. f. angew. Chem. d. Univers. Erlangen 1889. II, 51. — [2] Vergl. V. Wartha, Berl. Ber. 1880. **13**, 659; ferner J. Nessler u. M. Barth, Ztschr. anal. Chem. 1884. **23**, 318 (quantitative, kolorimetrische Bestimmung).

faser 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 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. Ctrlh. 1880. **21**, 55.

c) Die Schüttelprobe mit gelbem Quecksilberoxyd.

Zum Nachweis derjenigen Farbstoffe, welche die Sulfogruppe enthalten: Säurefuchsin etc., sowie Azofarbstoffe, Bordeauxrot, Ponceau, Kongo etc., wird vom Verein schweizerischer analytischer Chemiker folgendes Verfahren von Cazeneuve[1] empfohlen: Zu 10 ccm Wein wird eine kleine Messerspitze voll (0.2 g) gelbes Quecksilberoxyd im Probierzylinder zugesetzt und wenigstens $^1/_2$ Minute lang tüchtig umgeschüttelt, oder aber nach dem ersten Schütteln bis zum Sieden erwärmt und hierauf durch ein doppeltes Faltenfilter filtriert. Besteht der Farbstoff ganz oder teilweise aus Säurefuchsin oder einem der gebräuchlichen Azofarbstoffe, so bleibt das Filtrat rot, während der natürliche Weinfarbstoff zerstört wird. — Die Wirkung des Quecksilberoxyds ist hier nicht eine oxydierende, sondern dasselbe wirkt auf den Farbstoff lackbildend. — Bei sehr gerbstoffreichen Naturweinen ist das Filtrat bisweilen schwach grau. — Die Empfindlichkeit der Methode ist für die Azofarbstoffe etwas weniger groß, als für die Säurefuchsine — das rote Quecksilberoxyd kann für diese Zwecke nicht verwendet werden.

Zur Unterscheidung der einzelnen Farbstoffe dieser Art oder wenigstens der Gruppe, welcher diese angehören, hat H. Wolff-Winterthur folgende Methode ausgearbeitet:

10 ccm Wein werden mit 10 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid geschüttelt, dann mit 10 Tropfen Kalilauge (spez. Gew. 1.27) versetzt, wieder geschüttelt und durch ein trockenes Filter filtriert. Das Filtrat kann sein:

a) schwach gelblich (auch bei natürlichem Farbstoff). Man versetzt mit Essigsäure bis zur sauren Reaktion; das gelbliche Filtrat wird schön rosa: Säurefuchsin;

b) gelbrot, rosa, rotviolett. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert: α) Die Farbe bleibt unverändert oder wird nur rosa: Oxyazofarben, wie Bordeaux, Ponceau etc. (Man dampft das Filtrat im Wasserbade ein und bestätigt die Gegenwart von Oxyazofarben durch die Reaktion mit konz. H_2SO_4). β) Die Farbe geht von Gelbrot über in Blaurot bis Blauviolett: Amidoazofarben, wie Kongo, Benzopurpurin, Methylorange etc. Alkali im Überschuß färbt wieder gelbrot.

Geht die ursprüngliche blaurote Farbe des mit Salzsäure angesäuerten Filtrates über in Gelbrot, um mit Ammoniak wieder hergestellt zu werden, so ist

[1] Compt. rend. 1886. **102**, 52.

der Farbstoff Kochenille oder Orseille, welche beide aber nur nachweisbar werden, wenn sie in ziemlicher Menge vorhanden sind.

d) Die Wollprobe von Strohmer[1], sowie N. Arata.[2] 50 ccm Wein werden mit $^1/_{10}$ 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[3] 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 $^1/_4$ Stunde gekocht. Dann wird die Wolle mit Wasser gewaschen und nun, um ihr den natürlichen Weinfarbstoff zu entziehen, $^1/_4$ 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 fremder natürlicher Farbstoffe ist unsicher. Vergl. W. Fresenius l. c. 95; K. Windisch l. c. 159.

13a. Nachweis fremder Farbstoffe in Weißweinen.

a) Nachweis von Karamel nach P. Carles.[4] Man versetzt den Wein mit einer Eiweißlösung[5] 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. 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, l. c. 162. — 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 und W. da Silva, Compt. rend. 1897. **124**, 408. 965; Hilgers Vierteljahrsschr. 1897. **12**, 251. 415.

14. Bestimmung der Gesamtsäure, der freien Weinsteinsäure, des Weinsteins und der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinsäure.[6]

a) Bestimmung der Gesamtweinsteinsäure.

„Man setzt zu 100 ccm in einem Becherglase 2 ccm Eisessig, 0.5 ccm einer 20 proz. Kaliumacetatlösung und 15 g gepulvertes, reines Chlor-

[1] Ztschr. anal. Chem. 1885. **24**, 625. — [2] Das. 1889. **28**, 639. — [3] Anleitung zur chem. Unters. des Weines, 92. — [4] Journ. pharm. chim. [3] 1875. **22**, 127. — [5] Frisches, durch ein Leinentuch gepreßtes und mit dem gleichen Volum H_2O verdünntes Hühnereiweiß. — [6] A. Halenke und W. Möslinger, Ztschr. analyt. Chem. 1895. **34**, 279.

kalium. 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 Weinsteins eingeleitet hat, läßt man die Mischung wenigstens 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und filtriert dann den kristallinischen Niederschlag ab. Hierzu bedient man sich eines Goochschen Platin- oder Porzellantiegels mit einer dünnen Asbestschicht, welche mit einem Platindrahtnetz von mindestens $^1/_2$ mm weiten Maschen bedeckt ist, oder einer mit Papierfilterstoff bedeckten Wittschen Porzellansiebplatte; in beiden Fällen wird die Flüssigkeit mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Zum Auswaschen des kristallinischen 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 Waschflüssigkeit 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 $^1/_4$ Normal-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem blauvioletten 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 abgeschiedenen Weinsteins erforderlichen Menge $^1/_4$ Norm.-Alkali noch 0.6 ccm $^1/_4$ 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 $^1/_2$ 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 bezw. 16 + 0.6 (Korrektur) = 16.6 ccm $^1/_4$ Norm.-KOH oder 16 : 4 = 4 + 0.15 (Korrektur) = 4.14 ccm Norm.-Alkali.

Die korrigierte Acidität des die Gesamtweinsäure enthaltenden Weinsteines pro 100 ccm Wein, ausgedrückt in Kubikzentimetern Norm.-Alkali, ist also = 4.14 ccm. 100 ccm Wein enthalten also 4.15 × 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, bezw. 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 $^1/_4$ Norm.-HCl bestimmt wird.

„50 ccm eines gewöhnlichen ausgegorenen Weines, bezw. 25 ccm eines erhebliche Mengen Zucker enthaltenden Weines, werden in der unter Nr. 4 vorgeschriebenen Weise in einer Platinschale verascht. Die Asche wird vorsichtig mit 20 ccm $^1/_4$ Norm.-Salzsäure versetzt und nach Zusatz von 20 ccm destilliertem Wasser über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt.[1] Die heiße Flüssigkeit wird mit $^1/_4$ Normal-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, 20 — 13.6 = 6.4 ccm $^1/_4$ Normal-HCl,

100 ccm Wein also 12.8 ccm $^1/_4$ Norm.-HCl = 3.2 ccm Norm.-HCl, d. h. 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 Weinsteins.

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.

[1] Bedecken der Schale mit einem Uhrglase!

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 destillierten Wasser ausgelaugt, 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 $^1/_4$ Normal-Salzsäure versetzt und über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die heiße Lösung wird mit $^1/_4$ Normal-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem blauvioletten Lackmuspapier titriert."

Diesem Verfahren wurde von P. Kulisch, P. Kohlmann und M. Höppner[1] wenig praktischer Wert beigelegt, da in der Weinasche neben Alkalikarbonaten noch andere schwerlösliche, alkalisch reagierende Bestandteile ($CaCO_3$) vorhanden seien, ein vollkommenes Auswaschen bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion somit sehr schwer sei und große Mengen Wasser erfordere. L. Grünhut[2] weist nun darauf hin, daß die Theorie der Weinsteinbestimmung nur die Ermittelung der durch kohlensaures Kali bedingten Alkalinität erfordere, die durch kohlensauren 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 = $^1/_2$ Mol. K_2CO_3 = 1 Mol. Weinstein ist, entspricht 1 ccm Normal-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:[3]

1. Ist die korrigierte Acidität des die Gesamtweinsäure enthaltenden Weinsteins 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 Weinsteinsäure berechnet sich dann aus der Alkalinität der Asche durch Multiplikation mit 0.150.

3. Ist die korrigierte Acidität der in Form von Weinstein abgeschiedenen Weinsäure gleich der Alkalinität der wäßrigen Aschelösung (siehe c) oder kleiner als diese, so ist alle Weinsäure als Weinstein

[1] Ztschr. angew. Chem. 1898, 1143; 1899, 6. — [2] Ztschr. anal. Chem. 1899. 38, 474. — [3] Vergl. W. Fresenius u. L. Grünhut, Ztschr. anal. Chem. 1899. 38, 472.

vorhanden; seine Menge berechnet sich dann aus der Gesamtweinsäuremenge durch Multiplikation der verbrauchten Kubikzentimeter Norm.-KOH mit 0.1882.

4. Ist die Acidität größer als die Alkalinität der in Wasser löslichen Asche, so ist neben Weinstein noch andere, an alkalische Erden gebundene Weinsäure vorhanden.

Die Menge der in Form von Weinstein vorhandenen Weinsäure berechnet 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 Weinsäure 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 ausgedrückt in Kubikzentimetern Norm.-Alkali,

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 $^1/_4$ Norm.-KOH = 3.15 ccm 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 Betrüge 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 und M. Höppner, Ztschr. angew. Chem. 1898, 1143. — W. Möslinger, Ztschr. öff. 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.

„Zur Bestimmung der schwefligen Säure bedient man sich folgender Vorrichtung.[1] 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 auf den Boden des Kolbens, die zweite nur bis in den Hals. Die letztere Röhre führt zu einem Liebigschen 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 verdrängt 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.[2]

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[3] und fällt die durch Oxydation der schwefligen Säure entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Der Niederschlag von Barymsulfat wird genau in der unter Nr. 5 vorgeschriebenen Weise weiter behandelt."

$BaSO_4 \times 0.2748$ bezw. 0.27439 (Atomgew. 1902) $= SO_2$.

Die amtliche Anweisung enthält außer diesem Verfahren zum Nachweise der Gesamt-schwefligen Säure noch folgende beiden, von M. Ripper[4] eingeführten Methoden zur Bestimmung der gesamten schwefligen, sowie der freien bezw. der an Aldehyd gebundenen schwefligen Säure. Vergl. S. 434.

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).

---

[1] Nach B. Haas, Berl. Ber. 1882. **15**, 155. — [2] Die Destillation geschieht im Kohlensäurestrome, um Oxydation der SO_2 zu SO_3 zu verhindern und Verluste hierdurch zu vermeiden. Der Zusatz von Phosphorsäure geschieht, um den Siedepunkt der Flüssigkeit zu erhöhen. — [3] Bis die Gelbfärbung verschwunden ist; freies Jod wirkt lösend auf $BaSO_4$. — [4] Forschungsber. 1895. **2**, 12. 35.

„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 vorsichtigen 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 $^1/_{50}$ 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."

„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 $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung titriert."

1 ccm $^1/_{50}$ Normal-Jodlösung = 0.0006403 SO_2.

„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."

17. Bestimmung des Saccharins. Nachweis des Dulcins.

„Man verdampft 100 ccm Wein unter Zusatz von ausgewaschenem groben Sande in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade, versetzt den Rückstand mit 1—2 ccm einer 30 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 fährt 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[1] und fällt die aus dem Saccharin entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum in der unter Nr. 5 vorgeschriebenen Weise."[2]

$BaSO_4 \times 0.7857$ bezw. 0.78428 (Atomgew. 1902) = Saccharin.

F. Wirthle[3] 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[4] hinzu, erhitzt ihn hierauf in einem kleinen, mit Einsatz versehenen Lufttrockenkasten langsam auf 215° und erhält die Temperatur $^1/_4$ 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 pro 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 mg Saccharin erhält man auf diese Weise eine schöne violette Färbung. Selbstverständlich muß das fragliche Produkt vor der Prüfung auf Saccharin auf Salizyl-

[1] Dampft zur Trockne ein, um die Salpetersäure zu verjagen (sonst Fällung von salpetersaurem Baryt). — [2] Vergl. A. Herzfeld u. Reischauer, Deutsche Zuckerind. 1886, 124; A. H. Allen, Analyst 1888. **13**, 105; A. Hilger und E. Späth, Ber. d. 9. Vers. d. fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Erlangen, 126. — [3] Chem.-Ztg. 1901. **25**, 816. — [4] Kein Ätzkali, da sich beim Schmelzen mit diesem keine Salizylsäure, sondern paraoxybenzoesaures Kali bildet.

säure 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 gefälltem kohlensauren 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. 317.

Zum Nachweise des Dulcins versetzt man nach G. Morpurgo[1] $^1/_2$ Liter Wein mit $^1/_{20}$ 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. 318.

18. Nachweis von Konservierungsmitteln.

a) Nachweis der Salizylsäure.

„50 ccm Wein werden in einem zylindrischen Scheidetrichter mit 50 ccm eines Gemisches aus gleichen Raumteilen Äther und Petroleumäther versetzt[2] und mit der Vorsicht häufig umgeschüttelt, daß keine Emulsion entsteht[3], aber doch eine genügende Mischung der Flüssigkeiten stattfindet. Hierauf hebt man die Äther-Petroleumätherschicht ab, filtriert sie durch ein trocknes Filter[4], verdunstet das Äthergemisch auf dem Wasserbade und versetzt den Rückstand mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung.[5] Eine rot-violette Färbung zeigt die Gegenwart von Salizylsäure 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.[6])

Eine quantitative Bestimmung der Salizylsäure kann auf kolorimetrischem Wege erfolgen durch Vergleich des durch Eisenchlorid erhaltenen Farbentones mit Färbungen, welche bekannte Salizylsäure-

[1] Selmi 1893. **3**, 87; Hilgers Vierteljahrsschr. 1893. **8**, 120. — [2] B. Röse setzt einige Tropfen verd. H_2SO_4 zu. — [3] Nimmt man etwas mehr Äther-Petroläther, so entsteht gewöhnlich keine Emulsion. — [4] Bezw. läßt die wäßrige Schicht abfließen, filtriert die Äther-Petroläther durch ein trocknes Filter etc. — [5] Der Rückstand wird in 10 ccm Wasser aufgenommen; die Fe_2Cl_6-Lösung muß sehr verdünnt, nur schwach gelb gefärbt sein. — [6] 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.

mengen geben (Salizylsäurelösung von 1 g in 1000 ccm H_2O; 1 ccm = 1 mg Salizylsäure).

Vergl. auch W. Fresenius und L. Grünhut, Ztschr. anal. Chem. 1899. **38,** 292.

Auch in Naturweinen sind Spuren von Salizylsäure beobachtet worden. Siehe bei „Beurteilung".

b) Nachweis und Bestimmung von Borsäure.

Zu der Asche von 50 ccm Wein setzt man nach M. Ripper[1] 10 ccm Wasser und 2 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.12, legt längere Zeit (1 Stdn.) einen Streifen Curcumapapier[2] 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[3] 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.

Über die quantitative Bestimmung der Borsäure vergl. die Literaturangaben auf S. 95.

Spuren von Borsäure sind auch in Naturweinen beobachtet. Vergl. P. Soltsien, Pharm.-Ztg. **33,** 312. — G. Baumert, Berl. Ber. 1887. **20,** 3290. — M. Ripper, Weinbau u. Weinhandel 1888, 331. — C. A. Crampton, Berl. Ber. 1889. **22,** 1072. — P. Kulisch. Ztschr. angew. Chem. 1893, 484. 572; 1894, 147. — C. Amthor, Pharm. Ctrlh. 1896. **37,** 111.

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[4] fällen 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.

Vergl. auch Quirino Sestini, L'Orosi 1896. **19,** 253; Hilgers Vierteljahrsschr. 1896. **11,** 590. — G. Paris, Chem.-Ztg. 1899. **23,** 685. — Siehe auch bei „Bier".

d) Nachweis von Abrastol.

Das Abrastol oder Asaprol ist das Calciumsalz der β-Naphtolsulfosäure und wird in Frankreich als Konservierungsmittel (Ersatz für Gips) empfohlen. Durch längeres Kochen mit Salzsäure zerfällt es in Calciumsulfat, Schwefelsäure und β-Naphtol.

---

[1] Weinbau u. Weinhandel 1888. **6,** 331. — [2] Zur Herstellung von Curcumapapier digeriert man einen Teil zerstoßener Curcumawurzel mit 6 T. schwachem Alkohol und tränkt mit der filtrierten Tinktur Streifen von feinem Filtrierpapier. — [3] Ztschr. angew. Chem. 1894, 147. — [4] Monit. scientif. [4. Sér.] **9,** I, 324; Ztschr. anal. Chem. 1896. **35,** 372.

Über den Nachweis der letztgenannten Substanz und damit auch des Abrastols siehe K. Windisch l. c. 225.

Siehe ferner: A. S. Pintus, Staz. sperim. agr. Ital. 1900. **33**, 274; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 140.

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[1], 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 etc.) 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. Natriumacetat-

[1] Verf. würde zu ca. 50 ccm Flüssigkeit 4 ccm HCl vom spez. Gew. 1.19 zufügen. Vergl. S. 313.

lösung läßt man eine 10 proz. Eisenchloridlösung tropfenweise so lange hinzufließen, 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 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 Reagenzgläser 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 essigsaurem 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 Röhrchen mit destilliertem Wasser von 11 auf 22 ccm und Umschwenken erforderlich ist, damit wie bei 0.05 % die engen Stellen des Gläschens so eben durchscheinend werden, während die weiten ganz undurchsichtig bleiben,

bei 0.02 % die engen deutlich durchsichtig, die weiten so eben schwach durchscheinend,

bei 0.01 % enge und weite Stellen durchsichtig sind und die Flüssigkeit von dunkel blaugrauer Farbe,

bei 0.005 % die Flüssigkeit licht blaugrau,
bei 0.002 % die Flüssigkeit noch deutlich grünlichgelb,
bei 0.001 % die Flüssigkeit sehr schwach grünlichgelb ist.

Bei Rotweinen führt man die Fällung des Gerbstoffs als Eisenoxydsalz am besten in graduierten Zylindern zu 25 ccm aus, erleichtert das Absetzen des Niederschlags alsbald durch Verdünnen von 11 auf 22 ccm, und erst wenn er sich auch dann nicht absetzt, nimmt man mit dem entsprechend verdünnten 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.[1] Dieselbe wird eventuell mit Salzsäure völlig ausgezogen und dann durch Dekantation mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Die so erhaltene Kohle bewahrt man unter Wasser auf.

Ausführung der Bestimmung:

Von 100 ccm entgeistetem und wieder auf das ursprüngliche Volum aufgefülltem Wein 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 des 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.

[1] Indigokarmin bezieht man in sehr guter Qualität von Dahl & Co. in Barmen; gute Tierkohle von Bender u. Hobein in München.

Sodann versetzt man 10 ccm des entgeisteten Weines mit etwas reiner Tierkohle (zur Entfernung des Farb- und Gerbstoffs), schüttelt, filtriert nach einiger Zeit, wäscht vorsichtig mit Wasser aus, bringt das Filtrat auf 1 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.

20 ccm Indigolösung
10 ccm H_2SO_4 (1 : 3)
10 ccm entgeist. Wein
1 l H_2O
} erforderten 22.55 ccm Chamäleon.

Desgleichen 22.50 ccm Chamäleon

45.05 ccm Chamäleon
Ab für 40 ccm Ind. = 19.10 „ „
Bleibt für Gerbstoff + oxydale Subst. = 25.95 ccm Chamäleon-Verbrauch.

II.

20 ccm Indigolösung
10 ccm H_2SO_4 (1 : 3)
10 ccm des entgeisteten und mit Tierkohle behandelten Weines
1 l 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 × 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 neuestes Verfahren zur quantitativen Gerbsäurebestimmung hier kurz angeführt sei.

Erforderliche Lösungen:
1. $^1/_2$ Norm.-Sodalösung (71.3625 g kristallisierter Soda im Liter);
2. ca. $^1/_2$ Normal-Eisenlösung (nicht unter $^1/_2$ 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. Essigsaures 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 Natriumtartratlösung, welche 5 g Natriumtartrat enthält, mischen. — 50 ccm Wasser + 10 ccm Sodalösung + 10 ccm Eisenlösung geschüttelt und sofort mit 25 ccm essigsaurem 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 $^1/_4$ Literkolben erst mit 10 ccm Sodalösung, dann mit 10 ccm Eisenlösung geschüttelt (CO_2-Entwicklung) und nun sofort mit 25 ccm essigsaurem 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 geglüht (Fe_2O_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.

„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 Kohlensäureentwicklung. 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[1] 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

[1] Es muß überschüssige NO_3H 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."[1]

$$\underset{143.38}{AgCl} \times 0.2472 = \underset{35.45}{Cl}$$

$$\underset{143.38}{AgCl} \times 0.4080 = \underset{58.5}{NaCl}$$

Weine, deren Asche durch einfaches Glühen nicht weiß wird, enthalten in der Regel erheblichere Mengen Kochsalz.

Zur raschen titrimetrischen Bestimmung des Chlors zieht man die Asche des mit Na_2CO_3 übersättigten Weines mit Wasser aus und verfährt nach Volhard (Ansäuern mit Salpetersäure, Zusatz von Eisenalaunlösung und überschüssiger $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung, Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$ Normal-Rhodankalilösung; 1 ccm $^1/_{10}$ Normal-$AgNO_3$-Lösung = 0.003545 Cl).

22. Bestimmung der Phosphorsäure.

„50 ccm Wein 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[2] 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 Niederschlage 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 abgegossenen Flüssigkeits-

[1] Da durch die Filterkohle leicht etwas AgCl zu Ag reduziert wird, gibt man einen Tropfen NO_3H zu, welcher das Ag löst, sodann einen Tropfen HCl, welcher das $AgNO_3$ in AgCl verwandelt. Dann erst fügt man die Hauptmasse des AgCl zu und erhitzt. — [2] 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[1] 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."

$$\underset{222.72}{Mg_2P_2O_7} \times 0.6375 = \underset{142}{P_2O_5}."$$

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[2] 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

[1] Nach W. Fresenius (Anleitung zur chem. Analyse des Weines, S. 127) soll der Zusatz von NH_3 wegfallen, da er zu niedrige Resultate im Gefolge habe. — [2] Chem.-Ztg. 1897. **21**, 441. 471; 1901. **25**, 291; Ztschr. f. öff. Chem. 1901. **7**, 415. — Vergl. C. Amthor, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 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 Verf. 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[1] 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 etc.) 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.

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 1a gegebenen Vorschrift. Entsteht hierbei keine Blaufärbung, so behandelt man das Filtrat nach der in Nr. 23 unter 1 b gegebenen Vorschrift.

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."

[1] Ztschr. anal. Chem. 1889. **28**, 67.

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).

Vergl. W. Seifert, Österr. Chem.-Ztg. 1898, 285.

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 $^1/_2$ 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".

Vergl. auch E. Mach und K. Portele, Weinl. 1887, Nr. 23; Hilgers Vierteljahrsschr. 1887. **2**, 265.

27. Bestimmung des Stickstoffes.

50 ccm Wein werden direkt, 25 ccm Süßwein nach vorhergegangener Vergärung im Zersetzungskolben eingedampft und nach Kjeldahl weiter behandelt. Siehe S. 88.

28. Nachweis von Schwefelwasserstoff.

Derselbe wird im Destillate des Weines geführt. — Bei Gegenwar 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 Methylenblau. (E. Fischer.[1])

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 etc. wird das Filtrat eingeengt, mit 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 essigsaurem 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 phosphorsauren Kalk noch zu beseitigen.

Das geglühte Eisen- und Tonerdephosphat ist (bei Überschuß von P_2O_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 essigsauren Lösung wird der Kalk mit oxalsaurem Ammon gefällt etc.

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 $AgNO_3 + NO_3H$ 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 H_2O, wiederholte Fällung mit geringen Mengen NH_3 und $(NH)_2CO_3$ etc., Wiegen der Chlormetalle, Trennung mit Platinchlorid. Siehe bei „Wasser".

Beurteilung des Weines auf Grund der chemischen Untersuchung.[2]

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.

[1] Berl. Ber. 1883. **16**, 2234. — [2] Siehe K. Windisch l. c. 252 und K. Windisch, Weingesetz; ferner W. Fresenius, Anl. z. Unters. d. Weines.

A. Beurteilung der Weine nach dem Weingesetze vom 24. Mai 1901.

1. Verbotene Zusätze.

Nach § 7 des Weingesetzes vom 24. Mai 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. dergl.),
Baryum- und Strontium-Verbindungen,
Borsäure,
Glyzerin,
Kermesbeeren,
Magnesiumverbindungen,
Salizylsäure,
Oxalsäure,
Unreiner (nicht-technisch reiner) Stärkezucker,
Teerfarbstoffe,
Lösliche Fluor- und Wismut-Verbindungen.

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. 489.

Glyzerin ist als normales Gärungsprodukt in jedem Weine vorhanden. Vergl. unter „Alkoholzusatz".

Kermesbeeren, Früchte von Phytolacca decandra werden als Rotweinfärbemittel verwendet.

Magnesiaverbindungen werden dem Weine wohl nicht absichtlich zugesetzt, doch könnte man denselben mit gebrannter Magnesia entsäuern. Naturweine enthalten 0.003—0.035 % MgO.

Salizylsäure ist ein vielverwendetes Konservierungsmittel. Auch Naturweine geben, wenn man größere Mengen (100—200 ccm) mit Äther-Petroläther ausschüttelt, zuweilen eine Salizylsäurereaktion. L. Medicus und C. Immerheiser wiesen die diese Reaktion gebende Substanz in Traubenkämmen nach. (Ber. über d. 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, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. **5**, 653; hier weitere Literatur! Bei längerem Lagern des Weines verschwindet die Salizylsäure allmählich infolge Zersetzung.

Oxalsäure, eine giftige Säure, wurde erst in jüngster Zeit einmal als Zusatz in Wein vorgefunden.

Unreiner Stärkezucker erhöht durch seinen Gehalt an unvergärbaren Stoffen den Extraktgehalt eines Weines. Was unter technisch reinem Stärkezucker zu verstehen ist, siehe Seite 476 und Ztschr. anal. Chem. 1896. **35**, 50. — Über schwer vergärbare Substanzen in alten Weinen siehe C. Schmitt, Die Weine des Herzogl. Nassauischen Kabinettskellers 1892, 45; M. Barth, Forschungsb. 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 Konserviermittel zugefügt; sie sind auch oft Bestandteil von zur Konservierung angepriesenen Geheimmitteln. Vergl. K. Windisch, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 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[1] und durch Gipsen der Weine kann der Schwefelsäuregehalt eine beträchtliche Höhe erreichen.

Nach § 8 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_3 entspricht.

Das Deutsche Arzneibuch schreibt die gleiche Grenze für alle in Apotheken feilgehaltenen Weine, auch Dessert- und Weißweine, vor.

3. **Alkoholzusatz.** Nach § 2[1] darf deutschen Weinen bei der Kellerbehandlung nicht mehr als 1 Raumteil Alkohol auf 100 Raumteile Wein zugesetzt werden.

Deutsche Weine enthalten meist 5—10 Gew.-Proz. Alkohol. Weine mit mehr als 14 Gew.-Proz. Alkohol sind gespritet; vergl. S. 445. Ein hoher Alkoholgehalt fällt meist mit einem niederen Säuregehalt zusammen und umgekehrt.

Über das Verhältnis von Alkohol zu Glyzerin sagt die Kommission vom Jahre 1884:

„Das Verhältnis zwischen Weingeist und Glyzerin kann bei Naturweinen schwanken zwischen 100 Gew.-T. Weingeist: 7 (bezw. 6) Gew.-T. Glyzerin, und 100 Gew.-T. Weingeist: 14 Gew.-T. Glyzerin. Bei Weinen, welche ein anderes Glyzerinverhältnis zeigen, ist auf Zusatz von Weingeist bezw. Glyzerin 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 drückt für den Rest der Gärung die sich bildenden Glyzerin-

[1] Vergl. W. Fresenius, Forschungsber. 1896. **3**, 370.

mengen unter die bei normalen Mostgärungen beobachtete unterste Grenze von 7 % des entstehenden Weingeistes hinab und zwar zum Teil bis unter 6 %.

Unter sonst gleichen Bedingungen bildet sich in einer gärenden Flüssigkeit um so mehr Glyzerin, je mehr fixe Säuren sie enthält, doch schwankt die Glyzerinmenge für einen Spielraum von 0.16—1.07 % fixer Säure nur zwischen 7.6 und 9.5 % der Weingeistmenge.[1]

Das Alkohol : Glyzerinverhältnis 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:[2]

„Als mit Glyzerin versetzt ist ein Wein zu beanstanden, wenn bei einem 0.5 g in 100 ccm Wein übersteigenden Gesamtglyzeringehalte

1) der Extraktgehalt nach Abzug der nicht flüchtigen Säure zu mehr als $^2/_3$ aus Glyzerin besteht, oder

2) das Verhältnis von Glyzerin zu Alkohol mehr als 10.5 : 100 und das Gesamtextrakt nicht mindestens 1.8 g in 100 ccm beträgt."

4. Gallisierter Wein. Für die Beurteilung der Beschaffenheit und Zusammensetzung gezuckerter Weine nach der in § 2 Nr. 4 des Weingesetzes (siehe S. 440) 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.

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 Zuckerung 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,

---

[1] M. Barth, Ztschr. f. Weinb. u. Kellerwirtschaft 1885, Nr. 9. — [2] Ztschr. anal. Chem. 1898. 37, 599.

bei Rotwein

der Gesamtgehalt an Extraktstoffen nicht unter 1.7 g,

der nach Abzug der nichtflüchtigen 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.

Vergl. folgende Anhaltspunkte der 1. Kommission zur Beratung einheitlicher Weinuntersuchungsmethoden im Jahre 1884.

„Weine, welche lediglich aus reinem Traubensafte bereitet sind, enthalten nur in seltenen Fällen Extraktmengen, welche unter 1.5 g in 100 ccm liegen.[1] 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.

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 Glyzerin 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.[2] 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

[1] In Österreich wird 1.4 g als unterste Grenze angenommen. — [2] W. Fresenius, Anleitung zur Beurteilung des Weines 165. — L. Grünhut, Vortrag. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 1161.

und umgekehrt. Die Kommission zur Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland stellte daher 1894 folgenden Satz auf:[1]

„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[2]) 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."[3]

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.

Zu beachten ist jedoch, daß der Aschengehalt durch Entsäuern und durch (absichtlichen) Zusatz von Kochsalz erhöht, durch Weinsteinabscheidung (Kälte) vermindert werden kann.

In trocknen Jahren wird infolge geringer Zufuhr von Mineralstoffen, besonders Kali, die freie Weinsäure des Saftes nicht völlig in den halbgebundenen Zustand übergeführt, daher abnorm aschenarme Naturweine in der Regel noch beträchtliche Mengen freier Weinsäure enthalten. (L. Grünhut.[4])

Ist bei einem zu beurteilenden Weine dessen Herkunft (Jahrgang, Lage, Gemarkung) bekannt, so wird man durch einen Vergleich mit reinen Weinen der gleichen Herkunft nachweisen können, ob ein Naturwein oder ein übermäßig gallisierter Wein vorliegt.

Wurde zur Streckung des Weines stark salpetersäurehaltiges Wasser verwendet, so kann der Nachweis von Salpetersäure im Weine auf Gallisierung deuten, doch ist zu beachten, daß geringe Mengen

[1] Ztschr. anal. Chem. 1894. **33**, 629. — [2] Nach M. Barth infolge abnormer Hitze und Trockenheit, daher Mangel an Bodenfeuchtigkeit, Einschränkung der Aufnahme von Mineralstoffen mit Hilfe der Wurzel. — [3] In Österreich wird 0.13 g als unterste Grenze angenommen. — [4] Die Chemie des Weines. Stuttgart, 124.

Salpetersäure auch durch Ausspülen der Fässer mit nitrathaltigem Wasser in den Wein gelangen können; ferner daß die Nitrate mit der Zeit aus dem Weine völlig verschwinden. (W. Seifert.[1])

Nach W. Möslinger[2] soll der **Säurerest**, d. h. der Säuregehalt des Weines nach Abzug der auf Weinsäure umgerechneten flüchtigen Säuren und nach Abzug des sauren Anteiles der Weinsäure, also der gesamten freien Weinsäure und der Hälfte der halbgebundenen (als Weinstein vorhandenen) Weinsäure bei Weinen mit weniger als 1.70 g Extrakt in 100 ccm nicht weniger als 0.28 g betragen. Bei übermäßig gallisierten Weinen, zum Teil auch bei Trester- und Rosinenweinen, sinkt der Säurerest unter diese Grenze.[3]

Beispiel 1. Gesamt-Weinsäure . . . . . = 0.48
Flüchtige Säure = 0.08 Essigsäure = 0.10 Weinsäure,
Fixe Säuren = 0.38
Gefundene Gesamt-Weinsäure . . = 0.25
Gefundene freie Weinsäure . . . = 0.04
Halbgeb. Weinsäure = 0.21, die nur zur Hälfte sauer wirkt, also 0.105.

Säurerest = 0.38 − (0.04 + 0.105) = 0.235.

Beispiel 2. Gesamt-Weinsäure . . . . . = 0.48
Flüchtige Säure = 0.04 Essigsäure = 0.05 Weinsäure,
Fixe Säuren = 0.43
Gefundene Gesamt-Weinsäure . . = 0.200
Gefundene freie Weinsäure . . . = 0,
nur ist die gesamte Weinsäure als halbgebundene vorhanden und beteiligt sich nur zur Hälfte an den freien Säuren des Weines.

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 Zitronensäure 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% Zitronensäure.

5. **Tresterweine, petiotisierte Weine,** deren gewerbsmäßige Herstellung nach § 3[1] 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 $^1/_{10}$ des Extraktes) und hohem Gerbstoffgehalte sind in der Regel als Tresterweine anzusprechen.

---

[1] Österr. Chem.-Ztg. 1898. **1**, 285. — [2] Ztschr. für Unters. d. Nahr.- und Genußm. 1899. **2**, 93. — [3] Weine mit < 0.28 Säurerest sind also übergallisiert bezw. stärker gestreckt, als für eine rationelle Verbesserung nötig war, auch wenn ihr Gehalt an Extrakt, Asche und Extraktrest noch den gesetzlichen Bestimmungen entspricht.

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 u. M. Barth[1]) 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.-Unters. u. Hyg. 1893. **7**, 409. — E. Späth, Ztschr. angew. Chem. 1896, 721.

Nach M. Barth[2] 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.

Nach W. Fresenius und L. Grünhut[3] ist es ein weiteres[4] 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 0.05 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.[5] Ein hoher Aschengehalt kann außerdem durch Schönung mit Kochsalz bedingt sein. Es gibt übrigens auch Tresterweine mit normalem Aschengehalte.

---

[1] Ztschr. anal. Chem. 1884. **23**, 322. — [2] Ber. über die 17. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Speier 1898, 74; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 106. — [3] Ztschr. anal. Chem. 1899. **38**, 472. — [4] Ein neben anderen, nicht für sich allein beweisendes Merkmal. — [5] L. Grünhut, Chem. d. W. 125.

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 Ermittelung 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. **19**, 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 § 3^2 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 § 3^3 des Weingesetzes verboten.

Analysen von Rosinenweinen siehe: R. Kayser, Rep. anal. Chem. 1882. **2**, 53; F. Schaffer, Ztschr. anal. Chem. 1885. **24**, 559; W. Möslinger, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 101; W. Fresenius u. L. Grünhut, Ztschr. anal. Chem. 1899. **38**, 511; A. Schneegans, Arch. f. Pharm. 1901. **239**, 589; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 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 § 2^4 genannten, also auch von Glyzyrrhizin, dem Glykosid des Süßholzes und der Lakritze, sowie der künstlichen Süßstoffe ist nach § 3^4 des Weingesetzes verboten. Vergl. auch das Süßstoffgesetz S. 319.

9. **Zusatz von Säuren und säurehaltigen Körpern.** Ein nach $§^5$ 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.

Der Gesamtsäuregehalt normaler Weine geht in der Regel (außer bei Südweinen) nicht unter 0.45% hinunter; er liegt meist zwischen 0.45 und 1.25%. Über Säureverminderung durch Weinsteinabscheidung, durch Bakterienwirkung siehe S. 434, über Säurevermehrung (Bildung

von Essigsäure, Milchsäure etc.) siehe unter „Weinkrankheiten". Über das Verhältnis des Säuregehaltes zu dem Gehalte an Alkohol, Extrakt und Glyzerin siehe unter 4.

Die Menge der freien Weinsäure wurde von J. Nessler und M. Barth zu etwa $^1/_6$ 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[1] und liegt meist zwischen 0.15 und 0.25 %.

Ein niederer Gehalt an Weinstein kann bedingt sein durch Strecken des Weines, durch starke Temperaturerniedrigung, bei welchem der Weinstein sich ausscheidet und später nicht mehr löst, durch Zusatz von Calciumkarbonat behufs Entsäuerung (Ausscheidung als weinsaurer 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.

Zitronensäure 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 (Kunstmostsubstanzen).

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.

G. Jacquemin[2] hat empfohlen, zur Verbesserung des Weinbouquets Traubenblätter bezw. deren Extrakte mit dem Moste vergären zu lassen.

11. **Zusätze von Obstmost und Obstwein, von Gummi** und anderen, den Extraktgehalt erhöhenden Stoffen sind nach § 3[6] verboten.

In reinem Zustande unterscheiden sich Obstweine und Traubenweine oft nicht unerheblich in ihrer chemischen Zusammensetzung; reine Äpfel-

[1] Ältere Bestimmungen können nicht zugezogen werden, da sie nach anderen Methoden ausgeführt wurden. — [2] Compt. rend. 1897. **125,** 114; 1899. **128,** 369.

weine enthalten nur wenig oder keine Weinsäure und weinsaure Salze; andere Arten Obstweine enthalten aber auch Weinsäure und Zitronensäure (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 etc.) — J. Formaneck u. O. Laxa, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 401 (hier weitere Literatur).

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 etc.

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:[1]

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

[1] Forschungsber. 1897. **4**, 339.

0.12 bezw. 0.16 g flüchtiger Säure in 100 ccm auch die Kostprobe ganz zweifellos und überzeugend das Verdorbensein erweist (§ 10[2] 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."

13. **Schweflige Säure.** Diese gelangt in den Wein durch das sog. „Einbrennen" der Fässer mit angezündeten Schwefelschnitten; die schweflige Säure geht bei längerem Lagern des Weines allmählich in Schwefelsäure über. Vergl. S. 434.

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[1] 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.[2] 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[1] u. 14 des Nahr.-Ges.).

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[5] beanstandet werden.

15. **Konservierungsmittel,** die im Weingesetze nicht genannt sind (Abrastol etc.), sind nach dem Nahr.-Ges. zu beurteilen.

16. Der **Stickstoffgehalt** der Weine liegt nach L. Weigert[3] 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

[1] C. Schmitt, Die Weine d. 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. — [2] C. Schmitt l. c.; Leuch, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1894. **32,** 397. 409. — [3] Mitteil. der Versuchsst. Klosterneuburg 1888. Heft **5,** 87.

in der Absicht, den Aschengehalt der Weine zu erhöhen; im neuen Weingesetze 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 kohlensaurem Kalk), der Magnesiagehalt zwischen 0.003 und 0.03 %, der Kaligehalt zwischen 0.02 und 0.2 % (Erhöhung durch Gipsen, Entsäuern mit kohlensaurem Kali), der Natrongehalt zwischen 0.002 und 0.015 % (Kochsalzzusatz).

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. 438) 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. 444) eine verschiedene. Die konzentrierten Süßweine 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 etc.) 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 Glyzerin; sie sind meist arm an fixer und reich an flüchtiger Säure.[1] Süßweine, welche durch Zusatz von Zucker zum vergorenen Weine hergestellt sind, haben einen Glyzeringehalt, 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:[2]

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 Ursprungslande, 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[3] ist in 100 ccm mindestens zu fordern 3 g zuckerfreies Extrakt (indirektes Extrakt nach Halenke-Möslinger, Zucker als Invertzucker, bei Ungarsüßweinen 3.5 g) und 0.03 g Phosphorsäure (bei Ungarsüßweinen 0.055 g).[4]

---

[1] W. Fresenius (Forschungsb. 1894. 1, 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. — [2] Ber. über die 16. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. 20; Forschungsber. 1897. 4, 300. — [3] Mit 20% Zucker und mehr. — [4] Dabei ist auf das Maß der vorhandenen Konzentration bezw. auf den Zuckergehalt Rücksicht zu nehmen.

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.[1]

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, Forschungsb. 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, Forschungsb. 1896. **3**, 30; W. Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1897. **36**, 122.

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 Südweinen ist es nicht üblich.

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, Forschungsb. 1894. **1**, 449. — J. Pinette, Ztschr. angew. Chem. 1894, 433. — F. Elsner, Pharm. Ctrlh. 1895. **36**, 324. — L. Rössler, Ztschr. anal. Chem. 1895. **34**, 354. — M. Barth, Forschungsb. 1896. **3**, 20. — E. List, Das. 1896. **3**, 81. — W. Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1897. **36**, 102. — M. Barth, Forschungsb. 1897. **4**, 282. — W. Fresenius, Das. 1897. **4**, 291. — Laszlo, Ztschr. angew. Chem. 1897, 175.

[1] Denn unter Medizinalwein versteht man im gewöhnlichen Leben besonders gute, gehaltreiche, echte Weine.

Anhang: 1. **Obstwein.**

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 $^1/_{10}$ Norm.-Alkali = 0.0067 Apfelsäure.

Die Untersuchung des Obstweines geschieht nach den gleichen Methoden wie die des Traubenweines.

Beurteilung: Reiner Apfel- und Birnenwein hat selten mehr als 6 Gew.-Proz. Alkohol, ein höherer Alkoholgehalt läßt auf Zucker oder Spritzusatz schließen.

Ein geringer Aschengehalt unter 0.20% läßt Wasserzusatz vermuten.

Reiner Apfel- oder Birnenwein enthält keine Weinsäure oder weinsaure Salze.

Siehe: Die Obstweinbereitung etc. von M. Barth, 5. Aufl. von H. Becker, Stuttgart bei E. Ulmer. — A. H. Allen, Anal. 1902. **17,** 183; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. **5,** 1176.

2. **Schaumweine.**

Siehe: L. Grünhut, Die Chemie des Weines, 180. — P. Kulisch, Mitt. über 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; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3,** 714.

3. **Wermuthweine.**

Siehe: Ztschr. f. Nahr.-Unters. u. Hyg. 1897, 135. — Allgem. Weinztg. 1896 (Droguen- u. Farbw. 1896 Nr. 52; 1897 Nr. 37). — Ztschr. öffentl. Chem. 1900, 119. — M. Petrowitsch, Ztschr. anal. Chem. 1886. **25,** 520; 1889. **28,** 455. — A. Bianchi, Ztschr. für Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4,** 658.

4. **Maltonweine.** Siehe: W. Möslinger, Forschungsber. 1896. **3,** 313.

3. Branntweine und Liköre.

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. Rouques, 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. — Schweizerisches Lebensmittelbuch, 93.

Unter Branntwein versteht man alkoholreiche, aus vergorenen Maischen oder Flüssigkeiten durch Destillation gewonnene Getränke.

Je nachdem diese Destillate unverändert bezw. 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 (Wein, Obstwein).

2. Zuckerhaltige Stoffe, wie süße Früchte (Kirschen, Zwetschen), Zuckerrüben, Zuckerrohrmelasse etc. Hier muß die zuckerhaltige Masse zuerst der Gärung unterworfen werden.

3. Alle Substanzen, welche Stoffe enthalten, die in Traubenzucker überführbar sind, vor allem die Stärkemehl führenden Knollen der Kartoffeln und die Getreidekörner.

Die Untersuchung der stärkemehlhaltigen Rohmaterialien, welche sich auf die Bestimmung von Wasser, Asche, Stickstoff etc., besonders aber des Stärkegehaltes 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" (welcher über Wachholderbeeren destilliert ist).

2. Branntwein aus Kartoffeln.

Über die Zusammensetzung des Kartoffelfuselöls und des Kornfuselöls siehe: Arb. aus d. Kaiserl. Ges.-Amte 1892. **8**, 228, ref. in 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 Kognak, Rum und Arrak.

Kognak ist ein Produkt der Destillation des Traubenweines;[1]

Rum ist ein Erzeugnis der Destillation der vergorenen Zuckerrohrmelasse, sowie vergorener Rückstände der Rohrzuckerfabrikation (Jamaika);

[1] Nicht ein Produkt des Weindestillates.

Arrak wird aus Reis (Java) mit oder ohne Zusatz zuckerhaltiger Pflanzensäfte oder (auf Ceylon) aus dem Safte (Toddy) der Blütenkolben der Kokospalme hergestellt.

Näheres Ztschr. f. d. landw. Gew. 1888. **8**, 76; Hilgers Vierteljahrsschr. 1888. **3**, 187. — Eug. Sell, Arb. aus 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 geschroten wurde, geschehen alle diese Operationen jetzt im sog. Henze, einem Apparate, der das Zerkleinern durch Ausblasen der gedämpften Rohstoffe durch enge scharfkantige Öffnungen (Schlitzroste etc.) besorgt.

Der Henze-Dämpfer besteht aus einem aus starkem Kesselblech hergestellten stehenden Zylinder mit einem unteren konischen Ansatze; der Pauck'sche 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 stärkeärmere Kartoffeln 80—85 Liter Henzeraum erforderlich.

Das Dämpfen bewirkt eine Aufquellung des Stärkemehles der Kartoffeln zu einer kleisterartigen bezw. gelösten, der Einwirkung der Diastase leicht zugänglichen Masse, ferner eine Desorganisierung der ganzen Kartoffeln durch Lösung der die Zellen zusammenhaltenden Intercellularsubstanz.

Zur Verzuckerung der stärkemehlhaltigen Rohstoffe wird Malz benutzt, in der Regel Gersten-Grünmalz[1]; dasselbe dient einesteils 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 $^1/_2$—1 Stunde verzuckert (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 gärungsfähige Glykose übergeführt wird, ist zunächst vergärbar; 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 $^5/_6$ 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.

[1] 100 T. Gerste geben 140 T. Grünmalz oder 80 T. Darrmalz; 1 T. Grünmalz hat aber fast dieselbe verzuckernde Kraft wie 1 T. Darrmalz.

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 etc. 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 entschalte 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 gebracht, 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 eine Stunde gedämpft (2—2.5 Atmosphären), wobei der Mais stets in lebhafter Bewegung erhalten wird (Dampfverteiler); schließlich wird noch $^1/_2$ 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 haltigem Wasser eingequellt wurde.

Zur Verarbeitung von geschrotenem 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 geschroten (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 absitzen, 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 Effrout[1] 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 $^1/_2$ 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

[1] G. Lunge, Chem. techn. Unters.-Methoden, III, 410.

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[1] wird durch Spindelung mit dem Saccharometer nach Balling oder Bestimmung des spezifischen Gewichtes mittels eines Pyknometers und Ermittelung 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 etc. (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.

5. Bestimmung des Säuregrades. Titration von 20 ccm Filtrat mit $^1/_{10}$ 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%[2] behindert wird. Als Gärgefäße werden eichene Bottiche von 4—5000 Liter Inhalt benutzt. Der über der Maische leer bleibende Raum (etwa $^1/_{10}$) 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 $^1/_2$—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[3]). Zu Anfang der Kampagne erfolgt die Einleitung der Säuerung durch Einsaat von Milchsäurereinkultur (F. Lafar[4]).

[1] Bei der Filtration ist die Möglichkeit jeder Konzentrationsveränderung durch Verdunsten auszuschließen. — [2] 2 Teile Zucker liefern 1 Teil Alkohol. — [3] Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1896. **19**, 239. — [4] Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1896. **19**, 247.

Die entstehende Milchsäure ist ein Gift für die entstehenden Buttersäure-[1] 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 bezw. 3 ccm Norm.-Alkali zur Neutralisation = ca. $1\,^0/_0$ 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 Reinzuchthefe, später mit sog. Mutterhefe, d. i. der von der vorhergehenden Hefebereitung für diesen Zweck zurückgestellten Hefe. Nach etwa 12 Stunden, in welcher 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 $^1/_{10}$ als Mutterhefe zurückgestellt ist, um zum Anstellen der gesäuerten Hefenmaische des folgenden Tages zu dienen, werden die übrigen $^9/_{10}$ 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 $0.7^0 = 0.2—0.3\,^0/_0$ 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 Hefenmaischen 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

[1] Buttersäure wirkt bereits in einer Menge von $0.1\,^0/_0$ hemmend auf die Gärung ein; durch die Verzuckerungstemperatur (65°) werden übrigens gleichfalls Buttersäurefermente getötet. — Buttersäurebakterien entwickeln sich am besten bei ca. 40° C.

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 Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 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[1] — 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

[1] Die unterste Grenze der Konzentration sei 20°. — Stärkearme Kartoffeln werden meist nur eine Konzentration von etwa 22° Ball. erreichen lassen.

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: Einmaischung eines höchst konzentrierten Hefengutes mit stärkster Säuerung, sehr starke Vergärung der Hefe bis auf 4—6 Saccharometergrade, Anwendung von nur $^2/_3$—$^3/_4$ 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 werden pro 1000 Liter Maischraum etwa 25 kg verwendet, davon $^1/_2$—$^2/_3$ 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**, Erg.-Heft 27. — G. Heinzelmann, Das. 1895. **18**, 190.

Anwendung von Antisepticis. 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 etc.; 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 Antisepticis niederzuhalten. Als solche konnten Metallgifte nicht in Betracht kommen; schweflige 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 $^1/_5$ fort, das als Mutterhefe zum Anstellen der folgenden Hefenmaische dient; die übrigen $^4/_5$ 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 Jahresb. f. Agrikulturchemie, bes. 1894 u. f. — F. Rothenbach, Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1896. **19**, 327. — R. Cluss u. A. Feber, 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 Darrmalz) 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 entreberter 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 — gemaischt, die fertige Maische nach Zusatz von etwas kaltem Wasser oder kalter Schlempe — die Konzentration betrage etwa 12 Saccharometergrade — auf die Anstelltemperatur (22—26° C.) abgekühlt, mit Schwefelsäure oder Milchsäure (entsprechend 0.37—0.46 ccm Norm.-NaOH bei Roggenmaischen und 0.55—0.7 ccm Norm.-NaOH bei Maismaischen auf 100 ccm 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° 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 $^2/_3$ 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 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 Phenolphtalein 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. 393. 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

(1 Stunde im kochenden Wasserbad)

2 ½ 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_2O + 25 ccm Zuckerlösung etc.).

Die gefundene Dextrose wird durch Multiplikation mit 0.9 auf Stärke umgerechnet.

Vergl. F. Filsinger, Chem.-Ztg. 1894. **18**, 742. — H. Will, Forschungsb. 1895. **2**, 143. — A. Hebebrand, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. **5**, 58.

5. Beimischung von Bierhefe. Nach A. Bau[1] werden drei Reagenzgläser 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; S. Küttner u. Chr. Ulrich, Das. 273; Ad. Langfurth, Das. 281. — C. J. Lintner, Wochenschr. f. Br. 1901. **18**, 446.

6. Mikroskopische Prüfung. Dieselbe gibt Aufschluß über fremde Beimengungen (Stärkemehl, Treberteilchen), sowie über die Anwesenheit von Fremdorganismen (Oidium, Mykoderma etc.); Milchsäurebakterien sind stets in geringer Menge vorhanden.

Über die **Beurteilung** von Preßhefe vergl. H. Will, Forschungsb. 1895. **2**, 143.

Über **Hefenextrakte** (Siris, Ovos, Wuk etc.) siehe H. Zellner, Ztschr. f. Hyg. 1903. **42**, 461.

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.

[1] Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1894. **17**, 374; 1895. **18**, 372. 380. 387. 396. 404; 1898. **21**, 241.

2. Saccharometergrade. 200 g filtrierter Maische werden entgeistet und dann auf das ursprüngliche Gewicht gebracht. Ermittelung 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 Gärführung (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 entkohlensäuertem Maischefiltrat mit $^1/_{10}$ 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. Vergl. S. 519.

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 verabreitet.

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 Safte Schwefelsäure zugegeben, die Acidität des Saftes soll 0.16—0.18 SO_3 entsprechen. Die Konzentration der zur Gärung kommenden Säfte beträgt 9—12 Saccharometergrade, die Gärung wird zuerst durch Preßhefe, später durch Zusatz von gärendem Safte 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 $^1/_2$—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: 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 etc.) 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 etc. handelt, also aus den Rohstoffen der Klasse 1 und 2, so ist die Destillation eine einfache, da es sich in diesem Falle nur um eine Konzentrierung der alkoholischen Flüssigkeit, nicht um die völlige Trennung des Alkohols vom Wasser, andererseits auch nicht um die völlige Entfernung jener Fuselöle handelt, welche diesen Branntweinen ihren charakteristischen Geschmack und Geruch verleihen, daher sogar dem Branntweine teilweis erhalten bleiben sollen. Die Destillation dieser Branntweine geschieht in der Weise, daß die Maische in einer Destillierblase erhitzt und die alkoholhaltigen Dämpfe abgekühlt werden. Das Produkt der ersten Destillation heißt „der Lutter"; er enthält 10—20 % Alkohol. Der Destillationsrückstand (Phlegma, Schlempe) darf keinen Alkohol mehr enthalten. Durch wiederholte Destillation des Lutters bringt man den Branntwein auf die ver-

langte Stärke. Dieses Destillationsverfahren ist in Fabriken durch zweckmäßigere ersetzt worden, zunächst durch den für „zusammengesetzte Destillation“ konstruierten Apparat von Pistorius, dann durch Apparate für kontinuierlichen Betrieb, Kolonnenapparate.

Handelt es sich dagegen um Destillation von vergorenen Maischen, also um Alkohol aus Kartoffeln, Korn etc., so ist eine Abscheidung von den bei der Gärung entstandenen Nebenprodukten, Aldehyd, freien Säuren, besonders von höher siedenden Alkoholen: Propyl-, Isobutylalkohol und vor allem Amylalkohol, dem Hauptbestandteil des Fuselöls, notwendig, wenngleich 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

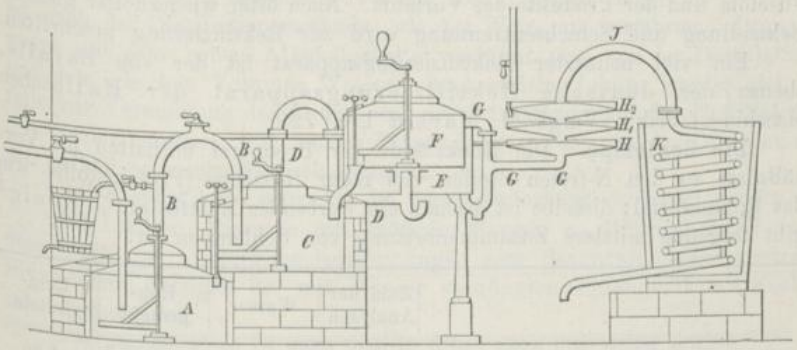

Fig. 19. Apparat für die „zusammengesetzte Destillation“ nach Pistorius. *A* Gefäß mit Rührwerk für die Maische, *B* Rohr für die Dämpfe aus *A* nach der Blase *C*. Abfuhr der Dämpfe aus *C* durch *D* nach dem Rektifikator *E* mit Vorwärmer *F* mit kalter Maische. *G* Rohr für die kondensierten Dämpfe aus *E* nach dem Dephlegmator HH_1H_2. Alkoholärmere Dämpfe gehen nach *E* zurück, alkoholreichere werden durch *J* in der Kühlschlange *K* verdichtet.

zuletzt überdestillierenden Teile, großenteils aus dem Rohspiritus abgeschieden 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 Rohsprit 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 Traube verwiesen[1], welcher Pottaschelösung bestimmter Konzentration in bestimmtem Verhältnis mit dem Rohsprit versetzt und durch Umrühren in innige Berührung bringt; nachdem beide Flüssigkeiten sich in der Ruhe wieder getrennt haben, enthält die obere Schicht nahezu die ganze Menge des Fuselöls und der Produkte des Vorlaufs. 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 Verhältnisse zu den N-freien Stoffen viel mehr N-haltige (Proteinstoffe) wie das Rohmaterial; dieselbe ist deshalb ein wertvolles Mastfutter. J. König[2] gibt folgende mittlere Zusammensetzung von Schlempen an:

	Zahl der Analysen	Wasser	Roh-protein	Rein-protein
1. Roggenschlempe, frisch	20	92.20	1.96	1.36
„ „ getrocknet . .	23	10.60	23.10	19.67
2. Maisschlempe, frisch	8	91.32	1.98	1.91
„ „ getrocknet . . .	5	9.40	23.21	22.29
3. Maisschlempekuchen	6	6.16	39.02	38.27
4. Kartoffelschlempe, frisch . . .	33	94.30	1.15	0.80
„ „ getrocknet .	3	12.63	20.78	15.30

	Zahl d. Analysen	Fett	N-freie Extrakt-stoffe	Roh-faser	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. Maisschlempekuchen	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

[1] Es sind noch zahlreiche Reinigungsmittel zum Entfuseln des Alkohols vorgeschlagen, allein ein Teil derselben wirkt nur auf gewisse Bestandteile des Fuselöls (Aldehyd, Äther etc.) und läßt die höheren Alkohole unverändert, ein anderer Teil aber greift den Äthylalkohol mehr an, wie die Verunreinigungen, bringt daher mehr Schaden als Nutzen. — [2] Die menschl. Nahr.- u. Genußm. 1893. II, 199.

Ausbeute. In der Praxis der Spiritusbereitung aus stärkemehlhaltigen 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 etc. 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.[1]

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 bestimmt; ist der Extraktgehalt höher als 1%, so ist nach der Destillationsmethode, wie bei Wein, zu verfahren. Branntweine mit sehr hohem Alkoholgehalte verdünnt man vor der Destillation mit dem gleichen Volumen Wasser. Zuckerreiche Liköre werden gleichfalls (zur Vermeidung des Anbrennens der Rückstände) vor der Destillation mit Wasser verdünnt. 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 Branntweinsteuergesetze[2] zuvor durch Sättigen der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit mit Kochsalz abzuscheiden.

Das abgeschiedene Öl kann man in Äther lösen und weiter prüfen.

Der Alkoholgehalt wird außer in Gewichtsprozenten auch in Volumprozenten angegeben.

3. **Extrakt und Asche.** Wie bei „Wein". Bei Likören ist auch die indirekte Extraktbestimmungsmethode (Tabelle nach K. Windisch) verwendbar. Vergl. S. 291.

In der Asche kann man auf Kalk, Kupfer etc. prüfen. Vergl. unter 11.

4. **Gesamtsäure.** Titration von 25—50 ccm Branntwein mit $^1/_{10}$ Normal-Alkali unter Zusatz von Phenolphtalein als Indikator.

Bei stärker gefärbten Branntweinen wird auf empfindlichem, violettem 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 $^1/_{10}$ Normal-Alkali = 0.0060 g Essigsäure.

Über die fixen und flüchtigen Säuren in Branntweinen siehe X. Rocques u. F. Lusson, Ann. chim. anal. appliq. 1897, 308; Chem.-Ztg. 1897. **21,** Rep. 223. Über die Bestimmung einzelner flüchtiger Säuren siehe: E. Sell, Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amte 1891. **7,** 235.

[1] Zur Untersuchung ist mindestens $^3/_4$ Liter einzusenden. Vergl. Vereinb. f. d. Deutsche Reich II, 125. — [2] Ztschr. anal. Chem. 1892. **31,** Amtl. Verordn. u. Erl. 12.

5. **Freie Mineralsäuren.**

a) Schwefelsäure: Einengen von 100—200 ccm Branntwein und Prüfung mit Methylviolett. Siehe unter „Essig", S. 374.

b) Salzsäure: Destillation von 100—200 ccm Branntwein und Prüfung des Destillates mit Silbernitratlösung.

Freie Schwefelsäure beobachtete G. W. Mayer im Rum. Ztschr. öff. Chem. 1901. **7**, 144.

6. **Nachweis und Bestimmung von Blausäure.**

Die Blausäure ist im Zwetschen- und Kirschbranntweine teils frei, teils an Benzaldehyd zu Benzaldehydcyanhydrin ($C_6H_5COH\text{-}CNH$) 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 Guajaktinktur[1] 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 Kirschlorbeerwasser 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 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.[2] 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 $AgNO_3$ 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[3]) unter Zusatz von 5 ccm kaltgesättigter Eisenammonsulfatlösung (Eisenalaun) als Indikator das überschüssig zugesetzte Silber zurück. Die zugesetzten Kubikzentimeter Silberlösung,

[1] Guajaktinktur: 5 g Guajakharz werden mit 100 ccm 50 proz. Alkohol bis zur weingelben Färbung der Lösung extrahiert. Vergl. J. Nessler und M. Barth, Ztschr. analyt. Chem. 1883. **22**, 37. — [2] Nach K. Amthor und J. Zink, Forschungsber. 1897. **4**, 362. — [3] Die Rhodanammonlösung enthält ca. 1.6 g Salz.

abzüglich der zurücktitrierten, geben die vorhandene Menge Blausäure in $^1/_2$ 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 $^1/_2$ mg an.

e) Gebundene Blausäure. Benzaldehydcyanhydrin. Der Gehalt an gebundener Blausäure ergibt sich aus der Differenz der gesamten und freien Blausäure. — Benzaldehydcyanhydrin = gebundene Blausäure × 4.92 (K. Windisch).

7. **Fehlingsche Lösung reduzierende Substanzen (Zucker etc.).** Zuckerbestimmung in der neutralisierten, entgeisteten, auf das ursprüngliche Volum wieder aufgefüllten Flüssigkeit vor[1] 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. analyt. Chem. 1888. **27**, 433). Vergl. auch die Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze vom 27. Mai 1896 (K. von Buchka, Die Nahrungsmittelgesetzgebung).

8. **Glyzerin 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 etc.) ist nach Dragendorff-Kubicky[2] zu prüfen.

Den gewöhnlichen Trinkbranntweinen werden zuweilen, um einen höheren Alkoholgehalt vorzutäuschen oder minderwertiger Ware den Anschein von Qualitätsbranntweinen zu geben, Essenzen, Verstärkungsessenzen, Branntweinschärfen zugesetzt, welche scharfschmeckende Stoffe (Auszüge aus Paprika, Paradieskörnern, Ingwerwurzel etc.) enthalten. Zur Erkennung dieser Stoffe kann der Geschmack des Eindunstungsrückstandes 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, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 107.

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

[1] Vorprüfung auf direkt reduzierenden Invertzucker durch Erwärmen von einigen Kubikzentimetern Branntwein oder Likör mit etwas Fehlingscher Lösung. — [2] Ztschr. anal. Chem. 1874. **13**, 67.

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 und F. D. Simons, Journ. Amer. Chem. Soc. 1900. **22,** 810; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4,** 419.

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 etc.

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. 331) benutzt werden.

Mengen von 0.2—1 mg werden kolorimetrisch als Kupferoxydammoniak bestimmt.

Man löst den durch Schwefelwasserstoff oder auf elektrolytischem Wege erhaltenen Niederschlag in verdünnter, heißer Salpetersäure, engt auf ca. 15 ccm ein, gibt in ein Reagenzglas 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 $CuSO_4$ + 5 aq. in 1 Liter); von dieser werden entsprechende Mengen (1, 2, 3 etc. ccm) mit 10 proz. Ammonnitratlösung und 1 ccm Ammoniak wie oben in passenden Reagiergläsern auf 20 ccm gebracht.

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.[1]

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 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 NH_3 behandeln etc.) Grundbedingung ist eine neutrale Lösung. Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Lösung von $Cu(NO_3)_2$, die in 1 ccm = 0.005 mg Cu enthält. Man bringt je 1 ccm der zu prüfenden und der Vergleichsflüssigkeit in eine Eprouvette, 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.

[1] Eisen darf selbstredend nicht vorhanden sein; event. störende salpetrige Säure kann durch Zusatz von etwas Harnstoff unschädlich gemacht werden.

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, Nachw. m. Urobilin).

12. **Bestimmung des Fuselöls.**

Die schweizerische Alkoholverwaltung[1] 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.

b) Die Uffelmannsche Ausschüttelungsmethode mit Chloroform:

200 ccm eines auf 20 % 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 Fuselöls, die Bestimmung der „Nebenerzeugnisse der Gärung und Destillation“[2] erfolgt durch Ausschütteln des auf einen Alkoholgehalt von 24.7 Gew.-Proz. (= 30 Vol.-Proz.) verdünnten Branntweines mit Chloroform (nach der B. Röseschen Methode in der Modifikation von A. Stutzer, O. Reitmair und Eug. Sell[3]).

Fig. 20.

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 spez. Gewicht, bei festgesetzten Temperatur- und Mengenverhältnissen, so kann man dann leicht entscheiden, ob der Weingeist fuselölhaltig ist oder nicht.

Der zur Ausführung der Fuselölbestimmung nötige (Röse-Herzfeld-Windischsche) Apparat[4] (Fig. 20) besteht aus einem unten sphärisch zugeschmolzenen Zylinder von ca. 2 ccm Durchmesser, an welchem oben eine graduierte

[1] Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1893. **16**, 310; Hilgers Vierteljahrsschr. 1893. **8**, 275. — [2] Vergl. die amtlichen Vorschriften in der Beilage zu Nr. 33 d. Centralbl. f. d. Deutsche Reich v. 31. Juli 1900, 383; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 186. — [3] B. Röse, Ber. üb. d. 4. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Nürnberg 1885, 27. — A. Stutzer u. O. Reitmair, Rep. anal. Chem. 1886. **6**, 335. — Eug. Sell, Arb. aus 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. — [4] Siehe K. Windisch, Arb. aus d. Kaiserl. Ges.-Amte 1889. **5**, 391; Hilgers Vierteljahrsschr. 1889. **4**, 202. 350 (hier ein Verzeichnis der älteren Literatur).

Röhre von ca. 20 cm Länge und an diese ein birnförmiger Ansatz von 180 bis 200 ccm Inhalt angeschmolzen 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 etc., also bei den ungeraden Zehntelkubikzentimetern, ist ein größerer Strich, bei 20.2, 20.4 etc. steht die betreffende Zahl. Die ganze Röhre von 2.5 ccm Inhalt ist 18 cm lang; 1 ccm 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_2SO_4, welche 1 Stunde im Apparate bleibt, zu reinigen, dann mit Wasser, Alkohol und Äther auszuspülen und zu trocknen (M. Glasenapp[1]).

Die Untersuchung von Branntwein geschieht nun wie folgt: Man mißt in einem Meßkolben bei 15° C. genau 200 ccm des Branntweins ab und gießt diese in einen geräumigen Destillationskolben, der ein Kondensationsrohr trägt und mit einem Liebigschen Kühler verbunden ist. Dann wird dem Branntweine eine geringe Menge Kalilauge zugesetzt und ca. $^4/_5$ 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 Alkoholgewichtsprozente der 2. Spalte der Alkoholtafel von Windisch entnommen. Dann werden diese 200 ccm mit Hilfe der amtlichen Tabellen (XV u. XVI am Schl. d. B.) so mit destilliertem Wasser verdünnt oder mit absolutem Alkohol verstärkt, daß ein Alkohol von 24.7 Gew.-Proz. bezw. 30 Vol.-Proz. mit dem spez. Gew. 0.96564 bei 15° C. gewonnen wird.

Man läßt die zuzusetzende Menge Wasser bezw. Alkohol aus einer Bürette zufließen, schüttelt um, bringt auf 15° C., bestimmt nochmals das spez. Gewicht mittels des Pyknometers und gibt eventuell dann das noch nötige Quantum Wasser oder Alkohol zu, um genau das spez. Gewicht 0.96564 zu erreichen. Letzteres ist unbedingt erforderlich, da ein um 0.1% höherer oder niederer Alkoholgehalt die Steighöhe um ∓ 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

[1] Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1894. **17**, 169.

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 Vertikalaxe 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 XVII am Schlusse für jeden $^1/_{100}$ ccm Steighöhe den Fuselölgehalt in Volumprozent des 30 proz. Alkohols.

Um die Volumprozente 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.

Von weiteren Verfahren zur Bestimmung des Fuselöls seien noch erwähnt das von E. Beckmann, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 709 und 1901. **4**, 1059; ferner die kapillarimetrische Methode von 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; Jahresb. f. Agrikulturchem. 1897. **20**, 749.

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

a) mit einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung.

Fuchsinlösung: 0.5 g reinstes Diamantfuchsin werden in $^1/_2$ Liter destilliertem Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst, die Lösung filtriert und mit einer Lösung von 3.9 g schwefliger Säure (SO_2) in $^1/_2$ Liter Wasser gemischt; der Gehalt der Lösung der schwefligen Säure ist jodometrisch festzustellen. Nach Verlauf einiger Stunden ist die Mischung wasserhell, falls ein wirklich reines Fuchsin verwendet wurde.

Der zu untersuchende Branntwein 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 Branntweins 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 : 10000) verwenden, auf welche man in gleicher Weise die fuchsinschweflige Säure einwirken läßt. Betreffs der Ausführung einer quantitativen, kolorimetrischen Bestimmung des Aldehyds sei auf die Mitteilungen von L. Medicus und J. Paul[1] verwiesen (Vereinb.).

Vergl. H. Bornträger, Ztschr. anal. Chem. 1891. **30**, 208; Bela von Bitto, Ztschr. anal. Chem. 1897. **36**, 369.

b) Mit m-Phenylendiaminchlorhydrat nach K. Windisch.[2] Man löst eine Messerspitze voll Metaphenylendiaminchlorhydrat $\left(C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} 2\,HCl\right)$ in der doppelten Menge ausgekochten, destillierten Wassers und gießt diese Lösung, am besten noch warm, tropfenweis zu dem zu prüfenden Spiritus, der sich am vorteilhaftesten in einer weißen Porzellanschale befindet. Die Lösung des Reagenses 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 herstammend, darf natürlich nicht zugegen sein.

Auf Zusatz von Ammoniak oder Alkalien verschwindet die Reaktion, welche dann auf Zusatz von Salzsäure wieder erscheint.

c) Mit Nesslers Reagens (alkalischer Kalium-Quecksilberoxydlösung) nach K. Windisch.[3] Man versetzt den Branntwein mit einigen Tropfen Nesslers 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 Niederschlags oder eines Silberspiegels) reduziert.

---

[1] Forschungsb. 1895. **2**, 299; J. Paul, Zum Nachweise von Aldehyd in Alkohol, Diss. Würzburg 1896. — Siehe auch Ch. Giardet 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. — [2] Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1886. **9**, 519. — [3] Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1887. **10**, 88; siehe auch L. Crismer, Ztschr. anal. Chem. 1890. **29**, 350.

e) Beim Kochen mit Alkali färbt sich aldehydhaltiger Branntwein gelb.

Siehe noch E. Rieter, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1896. **34,** 237; Forschungsb. 1896. **3,** 259.

14. **Furfurol.** 10 ccm Branntwein bezw. Destillat werden mit 10 Tropfen Anilinöl und 2—3 Tropfen Salzsäure vom spez. Gew. 1.125 versetzt; bei Gegenwart von Furfurol tritt mehr oder weniger rosarote Färbung auf. (Jorissen.[1])

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).

15. **Bestimmung der Gesamtester.** 50—100 ccm Branntwein, bezw. bei zuckerhaltigen oder gefärbten Branntweinen deren Destillat[2], werden in einem Kolben aus Jenaer Glas zunächst mit $^1/_{10}$ Norm.-Alkali unter Verwendung von Phenolphtalein genau neutralisiert, dann mit einer gemessenen, je nach dem Estergehalte sich richtenden Menge $^1/_{10}$ Norm.-Alkali versetzt und 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wird das überschüssige Alkali mit $^1/_{10}$ Norm.-Schwefelsäure zurücktitriert (Phenolphtalein als Indikator). Die zur Verseifung der Ester in 100 ccm Branntwein erforderliche Menge $^1/_{10}$ Norm.-Alkali wird als Esterzahl bezeichnet.

Man kann die Ester auch als Essigester berechnen. — 1 ccm $^1/_{10}$ Norm.-Alkali = 0.0088 Essigsäureäthylester ($C_2H_3O_2.C_2H_5$).

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. $^1/_2$ 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.

16. **Nachweis von Denaturierungsmitteln (Pyridinbasen und Methylalkohol) in Trinkbranntweinen.**

a) Nachweis von Pyridinbasen. Eine größere Menge (mindestens $^1/_2$ Liter) Branntwein wird mit Schwefelsäure angesäuert, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand stark engeengt. 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 Eindampf-

[1] Berl. Ber. 1888. **13,** 2439; vergl. Neumann-Wender, Ztschr. f. Nahr.-Unters. u. Hyg. 1891. **5,** 1 (Kritik d. Methode). — [2] 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.

rückstand des Branntweins mit Schwefelsäure genau neutralisiert (Tüpfeln auf violettem 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[1] können indessen auch pyridinfreie Branntweine mit Kadmiumchlorid weiße Niederschläge geben. (Vereinb.)

Siehe auch: O. Schweissinger, Pharm. Ctrlh. 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.

Über Renaturierung von denaturiertem Spiritus siehe weiter Look (l. c.) und H. Herzfeld, Ztschr. öff. 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.

b) Nachweis des Methylalkohols nach A. Riche und Ch. Bardy[2] sowie K. Windisch.[3] Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß Dimethylanilin bei der Oxydation einen violetten Farbstoff, Methylviolett, Diäthylanilin aber keinen ähnlichen Farbstoff gibt. 10 ccm Branntwein bezw. 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 jodwasserstoffsaurem 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 Chlornatrium, 3 g Kupfernitrat 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

[1] Ztschr. öffentl. Chem. 1898. **4**, 316. — [2] Compt. rend. 1875. **80**, 1076; Monit. scientif. (3) 1875. **5**, 627. — [3] Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amte 1893. **8**, 286.

des Filtrates in 500 ccm Wasser auf. Bei Gegenwart von Methylalkohol ist diese Lösung mehr oder weniger stark deutlich violett gefärbt; reiner Äthylalkol gibt nur eine ganz schwach rötlichgelb getärbte Lösung. Es ist zweckmäßig, mit reinem Äthylalkohol, gegebenenfalls auch mit selbst bereiteten Mischungen von Methyl- und Äthylalkohol, Gegenversuche anzustellen. (Vereinb.)

Siehe auch das Verfahren von A. Trillat und Jul. Wolff, Compt. rend. 1898. **127**, 232; 1899. **128**, 438; Ann. chim. anal. 1899. **4**, 183; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 950. — S. P. Mulliken u. H. Scudder, Amer. Chem. Journ. 1900. **24**, 244; Jahresber. für Agrikulturchemie 1900, 687. — A. B. Prescott, Arch. f. Pharm. 1901. **4**, 86.

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 Glyzerin und Harze zu gewinnen.

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.

Verfälschungen und zufällige Beimengungen der Branntweine.

Als solche sind[1] anzusehen:

a) Das Vermischen von Edelbranntweinen mit Kartoffelspiritus mit oder ohne Zusatz von Aromastoffen; Vergären von Zucker oder zuckerhaltigen Stoffen mit den wertvolleren Rohstoffen der Edelbranntweine;

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 Trinkbranntweinen;

e) Gegenwart größerer Mengen von Nebenerzeugnissen der Gärung und Destillation, sowie von gesundheitsschädlichen Metallsalzen.

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

[1] Nach den Vereinb.

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:[1] „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 etc., oder wenn die spezielle Bezeichnung des Likörs, die Etikette etc. 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 etc. 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[2], 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 NH_3, N_2O_3, N_2O_5, Cl).

Der Alkoholgehalt der gewöhnlichen Trinkbranntweine beträgt 25—45 Vol.-Proz. Zusätze von sog. Branntweinschärfen, Verstärkungsessenzen, Mineralsäuren, um einen höheren Alkoholgehalt vorzutäuschen, sind zu beanstanden. Kornbranntweine (aus Roggen) werden häufig noch über Wachholder- (Dornkaat), Kümmel- (Gilka), Anis-, Fenchelfrüchte rektifiziert.

Die Verwendung von denaturiertem Spiritus bei der Bereitung von Branntweinen ist verboten.

---

[1] Ber. üb. d. 12. Vers. d. fr. Ver. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Lindau, 34. — [2] 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.

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.-Proz. 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 bei 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, Forschungsb. 1897. **4**, 362. (In diesen Arbeiten findet sich wohl die ganze ältere Literatur.) — A. Zega, Unters. von Trester- u. Zwetschenbranntwein; Chem.-Ztg. 1901. **25**, 793 (Verhalten destillierten Branntweins zu $KMnO_4$).

Kognak, Rum und Arrak, nach der allgemein verbreiteten Ansicht als reines Destillat von Wein bezw. 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 Kognak jüngeren Alters das Aussehen eines älteren Produktes zu geben, um eine bessere Qualität vorzutäuschen, färbt man mit Karamel; um ferner jungem, mit Hilfe von fremdem Spiritus hergestelltem Kognak den spitzen, scharfen Geschmack zu nehmen, macht man einen geringen Zuckerzusatz.

Nach einer Resolution bayrischer Chemiker[1] ist ein Kognak, der mehr als 0.8 % Zucker (Reduktionswert gegen Fehlingsche Lösung, als Invertzucker berechnet) enthält, als „künstlich versüßt" zu bezeichnen. Der Verkauf von versüßtem Kognak soll je nach den betr. Kaufbedingungen zu gestatten sein.

Echter Kognak enthält keine künstlichen Farbstoffe (Couleur etc.); als Destillationsprodukt kann derselbe nur wenig Rückstand und Mineralbestandteile (Verschnitt mit Wasser!) geben.

Ein Zusatz von destilliertem Wasser zum Kognak zur Reduzierung des Alkoholgehaltes ist zu gestatten; Produkte, deren Alkoholgehalt nicht ausschließlich dem Weine entstammt, sind als „Verschnitte", solche, die

[1] Ber. üb. d. 12. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Lindau, 1893, 37.

unter Zuhilfenahme von Essenzen, ätherischen Ölen etc. hergestellt sind, als „Kunstkognak" zu bezeichnen. — Häufig wird im Kognak Vanillin vorgefunden; Spuren von Vanillin können dem zum Verschneiden benutzten Alkohol entstammen.

Der Alkoholgehalt echter Kognake soll mindestens 40 Vol.-Proz. betragen. Original-Rum enthält 60—90 Vol.-Proz. Alkohol; er kommt meist mit Wasser verdünnt oder mit dünnem Feinsprit gestreckt in den Handel. Wie der Kognak wird auch der Rum zur Vortäuschung besserer Qualität mit Karamel gefärbt.

Arak kommt bei uns nur farblos im Handel vor. Bezüglich des Verschnittes, der Nachahmungen etc. von Rum und Arak gilt das bei Kognak Angeführte.

Über die Frage, ob der Rum und Arak 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; Jahresb. f. Agrikulturchemie 1899, 648. — H. Quantin, Journ. Pharm. Chim. 1900 (6). **12,** 505; Jahresber. für Agrikulturchemie 1900, 687. — J. Wolff, Ztschr. für Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 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; Jahresb. 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. aus dem Kaiserl. Ges.-Amte 1890. **6,** 335; 1891. **7,** 210 (Kognak, Rum, Arak). — K. Windisch, Das. 1892. **8,** 1 (Zusammensetzung der Trinkbranntweine); Das. 1893. **8,** 278 (Rum). — F. Lusson, 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. Kognak). — Look u. W. Lenz, Ztschr. öff. Chem. 1900. **6,** 395. 399 (Beurteilung v. Kognak). — R. Frühling, Das. 1900. **6,** 62 (Eierkognak). — Z. Kaliandjieff, Österr. Chem.-Ztg. 1901. **4,** 57 (Bulgar. Kognaks). — H. Mastbaum, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903. **6,** 49 (Portugies. Branntw.). — F. Freyer, Ztschr. landw. Versuchsst. Österr. 1902. **5,** 1266; Ztschr. für Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1903. **6,** 472 (Kognak). — A. Kickton, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. **5,** 554 (Eierkognak).

Alkaloidhaltige Genußmittel.

1. Kaffee, Kaffeesurrogate.[1]

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

[1] Außer der auf S. 228 bezeichneten Literatur siehe noch: „Der Kaffee". Herausgegeben vom Kaiserl. Ges.-Amte. Berlin bei Springer 1903.

Hirn. 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 eirund, 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 Westindien werden die frischen Früchte zerquetscht, das Fruchtfleisch entfernt, die Samen in Wasser quellen gelassen, getrocknet, nun die Samenschalen zerquetscht und abgesiebt; 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[1]; 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 Kaffee-

[1] Über die mikroskopische Unterscheidung der Fette von den ätherischen Ölen siehe H. Molisch l. c. 10.

bohne ist lange Zeit nicht geglückt. Legt man nach H. Molisch[1] dünne Schnitte auf dem Objektträger in ein Tröpfchen konz. HCl, fügt nach 1 Minute ein Tröpfchen 3 proz. 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. — Ders., Arch. Pharm. 1894. **232**, 539. — C. Hartwich, Schweiz. Wochenschr. für Chem. u. Pharm. 1896. **34**, 473 (Coffea liberica). — H. Trillich, Ztschr. öff. Chem. 1898. **4**, 542 (thränenförmige, kein Coffein enthaltende Bohnen). — T. F. Hanausek, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 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 dürren, zerbrochenen oder gar schwarzen (Stück-) Bohnen. Triage oder Brennware nennt man eine aus schlechten, dürren, zerbrochenen, schwarzen Bohnen bestehende Ware, die manchmal auch noch mit Schalen und den beim Kehren der Lagerräume gesammelten Kaffeeresten vermischt ist. Havarierter oder marinierter Kaffee ist eine durch Seewasser beschädigte Ware.

Handelssorten.[2] 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
α) Venezuela (Maracaibo), Ecuador, Surinam etc.,
β) Brasilien (Santos, Rio etc.).

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, Forschungsb. 1897. **4**, 141.

[1] H. Molisch, Grundriß einer Histochemie d. pflanzl. Genußm. Jena 1891, 6. — Siehe auch Jaucher, Répert. de pharm. 1895, 341; Hilgers Vierteljahrsschr. 1895. **10**, 535. — [2] Nach den Vereinb. — Siehe auch: Der Kaffee, Denkschr. des Kaiserl. Ges.-Amtes, 55.

Das Koffein $C_8H_{10}N_4O_2$[1], 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[2] isolierte noch ein zweites Alkaloid, das er Coffearin benannte.

Zucker ist in den rohen Kaffeebohnen bis zu etwa 9 % vorhanden; er reduziert die Fehlingsche Lösung nicht direkt. Nach E. Schulze[3] 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[4] sowie L. Graf[5] ist fertiggebildeter Zucker in den rohen Bohnen nicht vorhanden, derselbe ist nur als Glykosid — in der Kaffeegerbsäure — in den Bohnen enthalten.

Über die Kohlehydrate des Kaffees siehe auch: E. E. Ewell, Americ. Chemic. Journ. 1892. **14**, 373; Chem. Ctrlbl. 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[6] 3—5, nach anderen 10—11 %. Nach Cazeneuve und Haddon[7] 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 und H. Göckel, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 101.

Das Fett des Kaffees (8—16 %) besteht nach Rochleder aus den Glyzeriden der Palmitinsäure und einer Säure von der Formel $C_{12}H_{24}O_2$. Nach A. Hilger und F. Tretzel[8] besteht es hauptsächlich aus den Glyzerinestern der Ölsäure und kleineren Mengen der Glyzerinester der Palmitin- und Stearinsäure; freie Ölsäure ist in ziemlicher Menge vorhanden.

Die Asche der Kaffeebohnen enthält nach J. Bell[9] (7 Analysen)

Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Fe_2O_3
51.52—55.80 %	—	4.10—6.16	8.20—8.87	0.44—0.98
SO_3	Cl	CO_2	P_2O_5	
3.09—4.48 %	0.45—1.11	14.92—18.13	10.15—11.60	

[1] Trimethylxanthin, $C_5H(CH_3)_3N_4O_2 + H_2O$. Siehe E. Fischer, Berl. Ber. 1897. **30**, 549. — [2] Atta della Reale Acad. dei Lincei Rendiconti (Roma) [5]. **3** I, 399 u. Gazz. chimica italiana 1895. **25**, 104; Chem. Ctrlbl. 1894. I, 1155; 1895. I, 884. — Vergl. auch A. Forster u. R. Riechelmann, Ztschr. öff. Chem. 1897. **3**, 131. — [3] Chem.-Ztg. 1893. **17**, 1263. — [4] Ztschr. angew. Chem. 1895, 469. — [5] Ztschr. angew. Chem. 1901. **14**, 1077. — [6] Analyse und Verfälschung der Nahrungsmittel von Mirus 1882, 18. — [7] Journ. de Pharm. 1897. **6**, 59. — [8] Forschungsber. 1894. **1**, 44. — [9] J. Bell, Die Analyse und Verfälschung der Nahrungsmittel, 48. — [10] Mitt. aus dem pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Chem. Erlangen, von A. Hilger, 1890. **3**, 1.

Nach Kornauth[10] ist für die Kaffeeasche 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 %.

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 % eine wesentliche Veränderung.

Durch das Rösten, das am besten bei ca. 200° vorgenommen wird, geht der Zucker größtenteils in Karamel über; der Zuckergehalt geht auf 0—2.0 % hinunter. Die Kaffeegerbsäure und die Rohfaser erleiden tiefgreifende Veränderungen, wodurch die stickstofffreien Extraktstoffe und die im 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. (Späth fand bei geröstetem Kaffee eine niedere 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[1] 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[2] 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.

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	Proteinstoffe	Koffein	Fett u. Öl, Ätherextr.	Rohrzucker	Gerbsäure	N-freie Extraktst.	Rohfaser	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

Siehe ferner J. Bell l. c. 45. — C. Kornauth l. c. — Ed. Späth,

[1] Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 457. — [2] Bericht der Wiener Akademie der Wissenschaften 1881. **2**, 1032.

Forschungsb. 1895. **2**, 223. — E. Herfeldt und A. Stutzer, Ztschr. angew. Chem. 1895, 469. — A. Juckenak u. A. Hilger, Forschungsb. 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 Kaffeefettes beim Rösten der Kaffeesamen). — W. L. A. Warnier, Pharm. Weekbl. 1899; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 255.

Kaffeeersatzstoffe.

Kaffeeersatzstoffe, 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 Kaffeeersatzstoffe kommen zur Zeit 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, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 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. Wolffenstein, 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 Tafelsenfs. Wien, Hartlebens Verlag. — M. Mansfeld, Pharm. Ctrlh. 1894. **35**, 196. — R. Pfister, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1896. **34**, 54.

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 etc. 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 etc.);

mit Sägespänen etc. poliert[1], 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 etc. hergestellten Bohnen, mit gebranntem Mais, afrikanischem Nußbohnenkaffee (gerösteten, gespaltenen Erdnüssen) etc. vermischt;

zur Verdeckung von Schäden und Mängeln oder zur Vortäuschung besserer Beschaffenheit künstlich (mit Ocker) gefärbt, mit Wasser beschwert[2], mit Zucker, Sirup, Dextrin, Schellack, Fetten und Ölen, Vaselin, Paraffin etc. glasiert.

Das Glasieren des Kaffees, die Behandlung desselben während oder nach dem Brennen mit Zucker, wäßrigen Extrakten, Schellack etc. soll angeblich nur dazu dienen, eine Verflüchtigung 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 etc. 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 etc.) 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 etc.). 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. Ctrlh. 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, Forschungsb. 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, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 275 (geringerer Extraktgehalt des mit Schellack glasierten Kaffees); Look, Ztschr. öff. Chem. 1899. **5**, 169.

[1] G. Wirtz, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 248. — T. F. Hanausek, Das. 1898. **1**, 399. — [2] E. Bertarelli, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 681 (Borax).

c) Gemahlener, gerösteter Kaffee kann mit ausgelaugtem Kaffee (Kaffeesatz), mit Abfallprodukten des Kaffees (Sakkakaffee), mit Surrogaten sowie mit mineralischen Stoffen (Erde, Sand, Schwerspat, Ocker etc.) vermischt sein.

d) Kaffeesurrogate können in der Weise verfälscht sein, daß den besseren Sorten (Zichorien-, Malzkaffee) minderwertigere Sorten beigemengt sind oder daß die Surrogate mit Wasser oder Mineralstoffen beschwert sind.

Untersuchung von Kaffee und Kaffeesurrogaten.[1]

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 vorgetrockneten 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%) Unlöslichen. Chlor; Kieselsäure.** Nach bekannten Methoden.

3. **Bestimmung des Fettes** (Petrolätherextrakt). Extraktion von etwa 10 g gemahlenem Kaffee (nach vorhergegangenem 2 stündigem 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.[2]

4. **Bestimmung der Stickstoffsubstanzen.** Nach Kjeldahl in 1—2 g Kaffee.

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

[1] Vergl. Forschungsb. 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.). — [2] Forschungsb. 1895. **2**, 223.

gebracht und in abgemessenen Mengen der Zucker vor und nach der Inversion bestimmt. C. Kornauth.[1]

Bei Kaffeesurrogaten kann auch ein abgemessener Teil des bei der „Bestimmung des wäßrigen Extraktes" (Nr. 8) erhaltenen Filtrates im Wasserbade eingedampft, mit 90proz. 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. 347 angegebenen Methode der Stärkebestimmung in Gewürzen ausgeführt werden.

7. **Bestimmung der Rohfaser.** Wie bei Gewürzen. S. 346.

Siehe auch J. König, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 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 3stündigem Trocknen im Wassertrockenschranke gewogen und auf 100 g Kaffee umgerechnet (H. Trillich[2]).

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[3]).

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[4]). 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.

9. **Bestimmung des Koffeins.**

a) Nach A. Juckenack und A. Hilger.[5] 20 g fein gemahlener Kaffee bezw. 20 g zerriebenes Surrogat (oder Tee) werden mit 900 g Wasser bei Zimmertemperatur in einem gewogenen Becherglase einige

[1] Mitt. aus dem pharm. Inst. u. Lab. f. angew. Chem. in Erlangen, Heft 3 (1890), 1; Ztschr. angew. Chem. 1890, 499. — [2] Forschungsb. 1894. **1**, 413. — [3] l. c. 17. — [4] Berl. Ber. 1878. **11**, 277. — [5] Forschungsb. 1897. **4**, 49. 145.

Stunden aufgeweicht und dann unter Ersatz des verdampfenden Wassers vollständig ausgekocht (Rohkaffee 3 Stdn., gerösteter Kaffee, Kaffeesurrogate und Tee $1^1/_2$ Stdn.). 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 Natriumbikarbonat 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 gefälltem, 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 Siedegefäß 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.[1] 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 Kjeldahlkolben gebracht, das Lösungsmittel abdestilliert und die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ausgeführt. $N \times 3.464 =$ Koffein (wasserfrei).

Weitere Literatur über Methoden der Koffeinbestimmung bei „Kaffee" und „Tee" in den Vereinbarungen für das Deutsche Reich. Heft III, 37. 57. — Siehe auch A. Beitter, Ber. d. deutsch. Pharm. Ges. 1901. **11**, 339.

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 alsbald mit einer gelblich braunen Wolke, welche das Wasser schnell in Streifen durchzieht.

11. **Bestimmung der abwaschbaren Stoffe.**

a) Nach A. Hilger.[2] 10 g ganze Kaffeebohnen werden dreimal gleichmäßig je $^1/_2$ Stunde mit 100 ccm Weingeist (gleiche Volumen 90 volumprozentiger Alkohol und Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die vereinigten jeweilig abgegossenen Flüssigkeiten werden auf $^1/_2$ Liter gebracht und filtriert. Ein abgemessener Teil der

[1] Ztschr. öffentl. Chem. 1897. **3**, 129. 235. — [2] Ztschr. anal. Chem. 1897. **36**, 226.

Lösung wird eingedampft, bei 100° getrocknet, gewogen, hierauf verascht und die Asche gleichfalls gewogen.

b) Nach H. Röttger.[1] 20 g unverletzte Kaffeebohnen werden in einen Erlenmayerschen Kolben von etwa 230 ccm Inhalt gewogen, bei gewöhnlicher Temperatur mit 50 ccm 50 proz. Alkohol übergossen, sofort genau 1 Minute umgeschüttelt und dann $^1/_2$ 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 $^1/_2$ 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 event. stattgefundene Fettung, Ölung des Kaffees verbinden, indem man die in den Kolben gewogenen Bohnen mit 50 ccm niedrig siedendem Petroläther übergießt, bis zum Sieden erwärmt, $^1/_4$ 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 $^1/_4$ 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 gefällt 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 den Zucker. — Andere 50 ccm dieser Lösung (I) werden in ein entsprechendes Kölbchen (Kjeldahls Zersetzungskolben mit teilweise abgesprengtem Halse) gebracht und mit 2 ccm HCl (spez. Gew. 1.19) $2^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler 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

[1] Nicht veröffentlicht.

u. Reitmair, Das. 1888, 701. — W. Fresenius u. L. Grünhut, Ztschr. anal. Chem. 1897. **36**, 225.

12. **Prüfung auf Überzugsmittel** (Fett, Paraffin, Vaselin, Glyzerin, Schellack, Dextrin etc.). Zum Nachweise von Öl, Fett, Mineralöl werden nach Ed. Späth[1] 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 — Vaselinöl scheidet sich als ölige Tropfen aus der klaren wäßrigen Seifenlösung aus — und andere Eigenschaften (Verseifungszahl, Refraktion etc.).

Für den Nachweis von Glyzerin wird ein kalter wäßriger Auszug hergestellt, welcher wie bei „Wein" geprüft bezw. behandelt wird.

Zum Nachweise von Schellack schüttelt man den Kaffee zur Beseitigung des Kaffeeöls mit Äther; mit Schellack glasierter Kaffee behält seinen Glanz; dann kocht man den Kaffee 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[2] erdachten Schüttelapparat. Derselbe besteht aus einem dickwandigen Reagierzylinder von 40—45 mm Durchmesser, in dem ein mit der Reibfläche nach innen gewendetes, röhrenförmiges Reibeisenblech sich befindet. Man gibt in den Apparat eine Handvoll Bohnen und schüttelt $^1/_4$ 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 mikro-

[1] Forschungsb. 1895. **2**, 223. — [2] Forschungsb. 1896. **3**, 333.

skopischen Präparaten sind mikrochemische Reaktionen anzustellen. Näheres siehe bei v. Raumer l. c.

V. Griessmayer[1] 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 Rhodanammon. 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 etc.; außerdem sind dieselben einer qualitativen chemischen und mikroskopischen Prüfung zu unterziehen.

Literatur über den Kunstkaffee siehe in den deutschen Vereinb. III, 37.

15. **Havarierter Kaffee** wird an einem erhöhten Chlorgehalte des wäßrigen Auszuges erkannt. Nach E. Vinassa[2] hat havarierter 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, verd. Chlorkalklösung (Rimmington, Pharm. Ctrlh. 1881, 93), Chloralhydrat etc. unter dem Mikroskope geprüft.

In reinem Kaffeepulver werden nur die charakteristischen, lückenlos verbundenen, derbwandigen, eigentümlich knotig verdickten Endospermzellen und die zusammengeschrumpften Parenchymzellen der Samenhaut mit den charakteristischen großen spindel- oder wetzsteinförmigen, seltener unregelmäßig knorrigen Steinzellen mit den schiefgestellten Poren gefunden. Vergl. S. 545.

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.

[1] Die Verfälschung etc. 119. — [2] Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1895. **9**, 192.

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 zitrongelb.

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 24 stündiges Behandeln in Chloralhydratlösung 5 : 4.

p) Sakka (geröstetes Kaffeefruchtfleisch): 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.[1]

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 etc. enthalten.

1. Der Wassergehalt unbeschädigten Rohkaffees beträgt etwa 9—14%. Vergl. S. 546.

Der Aschengehalt beträgt etwa 4% mit höchstens 0.6% Cl.

2. Havarierter Kaffee ist stets minderwertig, zuweilen aber noch marktfähig. Havarierter Kaffee muß als solcher deklariert werden.

Kaffee kann auch durch eine unzweckmäßige Art der Ernte und der Erntebereitung, durch Schimmeln, Faulen, Annahme fremdartiger Gerüche etc. 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

[1] Nach den Vereinb.

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.

Naturell 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.[1]

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 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 etc.) 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.

[1] Beschl. d. fr. Vereinig. bayr. Vertr. d. angew. Chem., Ber. üb. d. 15. Vers. 1896, 37.

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 Glyzerin 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.[1]

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;[2] 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 wasserlöslichen Stoffen enthält der Kaffee 25—33, im Mittel 27%, 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 gemahlenen Kaffees mit Kaffeesatz, mit Abfallstoffen des Kaffees, gemahlenen Kaffeeersatzstoffen und mineralischen Substanzen (Erde, Sand, Ocker, Schwerspat etc.) ist als Verfälschung anzusehen.

---

[1] Die in den deutschen Vereinbarungen aufgestellte Grenze von 4% ist zu hoch; 2.5% wäre völlig genügend. — [2] 6% ist zu hoch; siehe auch die Schweizer und Österreichischen Vereinb. 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.

Mischungen von gemahlenem Kaffee mit Ersatzstoffen sind als Kaffeesurrogate zu behandeln und zu beurteilen.

Als Kaffeemischung ist nur eine Mischung von mehreren Sorten echten Kaffees (im ganzen oder gemahlenen Zustande) zu bezeichnen.

Über Kaffeeextrakte siehe F. Jean, Rev. Chim. anal. appliq. 1895. **3**, 164; Chem.-Ztg. 1895. **19**, Rep. 275.

IV. Kaffeeersatzstoffe.

1. Kaffeeersatzstoffe sind unter einer ihrer wirklichen Beschaffenheit entsprechenden Bezeichnung, nicht unter Phantasienamen, in den Handel zu bringen.

Bezeichnungen, die an Kaffee erinnern (Kaffeeschrot, echt holländischer Kaffeeextrakt, Sternmokka etc.) verstoßen gegen das Nahrungsmittelgesetz.

In Verbindung mit Stoffnamen ist die Bezeichnung „Kaffee" auch für Ersatzstoffe zulässig (Malzkaffee, Zichorienkaffee etc.). 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. Kaffeeersatzstoffe 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 % und mehr Wasser enhalten.[1]

Der Gehalt an wasserlöslichen Bestandteilen ist meist hoch; Zichorienkaffee gibt etwa 70, Feigenkaffee 70—80, Getreidekaffee über 30 % wasserlösliches Extrakt (auf Trockensubstanz bezogen).

4. Der Aschengehalt beträgt bei Kaffeesurrogaten aus Wurzeln bis 8 %, aus Früchten bis 4 % (aus Feigen bis 7 %); der Sandgehalt beträgt bei Produkten aus Wurzeln bis 2.5 %, aus Früchten bis 1 %. Der Chlor- und Kieselsäuregehalt der Aschen von Zichorien-, Feigen- und Getreide-Zubereitungen ist bedeutend höher als derjenige der Kaffeeasche.

Der Fettgehalt der Kaffeeersatzstoffe ist mit Ausnahme der von Ölsamen ein niederer und beträgt meist 1—3 %, viele Surrogate erfahren aber Fettzusätze.

Die Kaffeeersatzstoffe enthalten 30—50 % Zucker und bis 80 % in Zucker überführbare Stoffe.

5. Zusätze wertloser Stoffe (Diffusionsschnitzel, Torf, Lohe, Erde, Ocker etc.) sind als Verfälschungen zu beanstanden, ebenso ein Zusatz von Mineralölen und Glyzerin.

[1] Nach den Schweizer Vereinbarungen soll der Wassergehalt von Surrogaten aus Zichorie 15 %, aus Feigen 20 %, aus Getreidekörnern und Eicheln 3 % nicht übersteigen.

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. Forschungsb. 1895. **2**, 275; 1896. **3**, 338. 351.

2. Tee.[1]

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.

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 einen Tag liegen, werden dann durchgeknetet, bis sie welk geworden sind und, in Haufen geschichtet, einige Tage der Gärung überlassen. Nun werden sie wie der grüne Tee weiter behandelt, nämlich erhitzt, gerollt, wieder erhitzt und getrocknet. Durch das langsame Abwelken wird das Chlorophyll zerstört, die Blätter infolgedessen braunschwarz.

Aus den größeren, nicht verwendbaren Blättern, aus den Zweigspitzen und Abfällen wird der Ziegeltee, Backsteintee, Lie-tea (Name von seiner Form), Gunpowder, Schießpulvertee bereitet. Derselbe wird unter Zuhilfenahme von Gummi zu Würfeln gepreßt.

[1] Außer d. auf S. 228 angegebenen Literatur siehe noch: K. W. van Gorkom, Tee. Koloniaal Museum. Haarlem 1897. — A. Schulte im Hofe, Ber. deutsch. Pharm. Ges. 1901. **11**, 115; Tropenpflanzer, Aprilheft 1901.

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 Cultur 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 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 Thee.

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; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. **5**, 473.

Die prozentische Zusammensetzung der Asche ist nach J. König im Mittel von 12 Analysen:

K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
34.30	10.21	14.82	5.01	5.48	0.72	14.97	7.05	5.04	1.84

Siehe auch: P. van Romburgh u. C. E. F. Lohmann, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 213; 1899. **2**, 290.

Das Tein des Tees ist identisch mit dem Koffein; es ist in Verbindung mit Gerbsäure im Tee 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[1], was wohl zum größten Teil durch Anwendung wenig exakter 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 etc. 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.

A. Kossel[2] hat noch ein zweites Alkaloid im Teeextrakte aufgefunden, das Theophyllin, $C_7H_8N_4O_2$, eine dem Theobromin isomere Base.

Ätherisches Öl, Teeöl, der Hauptträger des angenehmen Teeduftes, ist in grünem Tee bis zu etwa 1%, in schwarzem Tee bis zu 0.6% enthalten; nach H. Molisch[3] 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 aufgefunden. 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 Proteinstoffen (70—80% des Gesamt-N), zu 16—18% aus Tein und 3—4% aus Amidoverbindungen.

Der Ätherextrakt besteht vorwiegend aus Tein, Wachs und Gerbstoff.

Unter den Aschenbestandteilen ist der Gehalt an Mangan beachtenswert, welcher bis zu 1.5% 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 abgesiebt werden.

[1] 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. Dvorkovitsch (Berl. Ber. 1891. **24**, 1945) aus 29 Sorten 2.14 bis 3.45%, A. Juckenak u. A. Hilger (Forschungsber. 1897. **3**, 152) nur 1.39—2.11% Tein in der Trockensubstanz. — [2] Hoppe-Seylers, Ztschr. physiol. Chem. 1889. **13**, 298. — [3] Grundr. einer Histochemie der pflanzl. Genußm., 14.

Bei grünem Tee, besonders den feinsten Sorten, werden zur Verpackung bisweilen Blüten von Osmanthus fragrans und Aglaia 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.)

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 echte 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. Trillich, Ztschr. f. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 348.

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 etc.

Kaukasischer Tee, Batum- oder Abchasischer Tee ist eine Mischung von erschöpften Teeblättern mit den Blättern von Vaccinium Arctostaphylos.[1] — 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 etc.

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.

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.

[1] T. F. Hanausek, Chem.-Ztg. 1897. **21**, 115 (Anatomie der Vacciniumblätter).

3. **Teinbestimmung.** Wie bei „Kaffee".

4. **Wäßriger Extrakt** zum Nachweise bereits extrahierter Ware. Wie bei „Kaffee".

Siehe auch W. A. Tichomirow, Pharm. Ztg. f. Rußland 1890. **29**, 449. — A. Beythien, P. Borisch u. J. Deiter, Ztschr. für Unters. d. Nahr.- und Genußm. 1900. **3**, 145. — Ed. Hanausek, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hygiene u. Warenkunde 1892. **6**, 100. 231; Ztschr. österr. Apoth.-Ver. 1893. **31**, 458. — A. Nestler, Ber. deutsch. Bot. Ges. 1901. **19**, 350; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 289; 1902. **5**, 245. — P. Kley, Chem.-Ztg. 1901. **25**, 351. 415.

5. **Bestimmung des Gerbstoffes.** Nach J. M. Eder[1] werden 2 g Tee dreimal mit je 100 ccm Wasser $^1/_2$—1 Stunde ausgekocht; die heiß filtrierten und vereinigten Lösungen werden 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, geglüht 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 Indigkarminlösung 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 Abgesiebten, durch Behandeln des Tees mit verschiedenen Farbstoffe lösenden Flüssigkeiten (Wasser, Alkohol, Chloroform etc.). Vergl. bei „Kaffee".

J. M. Eder weist Kampecheholz und Katechu nach, indem er 2 g Tee mit Wasser aufkocht, das Filtrate 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 Blattrandes, 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

[1] Dingl. Journ. 1878. **229**, 81; Ztschr. anal. Chem. 1880. **19**, 106.

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 durchsichtiger 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 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 gerolltem 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.[1]

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.

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

[1] Auch die Blätter der verwandten Kamelie enthalten derartige Steinzellen.

Gerbsäuregehalt bei grünem Tee mindestens 10%, bei schwarzem mindestens 7.5% (Katechu!).

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 und 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 und L. Vanino. Stuttgart 1903.

3. Kakao und Kakaopräparate.[1]

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 Hüllen getrennt. Schließlich werden die Kerne noch einer Reinigung mittels kleiner Handsiebe unterworfen, um die Keime und schimmeligen Teile zu entfernen.

In der Tabelle auf S. 568 ist die Zusammensetzung der rohen, zubereiteten Bohnen im Mittel von je 7 Analysen (nach H. Weigmann[2]) angegeben.

Das Alkaloid des Kakaos (das dem Koffein nahe verwandte Theobromin[3]) ist dem Koffein sehr ähnlich; in kaltem Wasser, Benzol, Petrol-

[1] Außer der auf S. 228 angegebenen Literatur siehe noch A. Mitscherlich, Der Kakao und die Schokolade. Berlin bei A. Hirschwald 1859. — P. Trojanowsky, Beiträge zur pharmakognostischen und chemischen Kenntnis des Kakaos. Dissert. Dorpat 1875. — P. Zipperer, Die Schokoladefabrikation. Berlin 1901 bei M. Krayn. — [2] J. König I. 1889, 1019; siehe ferner H. Bekurts und C. Hartwich, Arch. d. Pharm. 1892. **230**, 589. — H. Bekurts, Das. 1893. **231**, 687. — H. Thiel, Forschungsb. 1894. **1**, 219. — [3] Dimethylxanthin = $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$.

äther, 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[1] fand in enthülsten Bohnen 1.34—1.66 % Theobromin.

	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	43.29
Sonstige N-freie Extraktivstoffe	17.07	18.04	13.91	12.79	
Rohfaser	4.78	4.63	3.93	3.40	16.02
Asche	4.61	4.16	3.59	3.63	10.71[2]
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

Siehe auch W. E. Ridenour, Chem. Unters. verschiedener Kakao-Handelssorten. Americ. Journ. of Pharm. 1895. **67**, 207.

J. Bell[3] 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 liefert die Kakaobutter. Rohe ungeschälte Bohnen enthalten 41—48 %, geschälte, gebrannte Bohnen 48 bis 55 % Fett. Über die Eigenschaften des Kakaofettes s. S. 338 u. 340.

Die charakteristische Farbe der Kakaobohnen ist durch das Kakaorot bedingt. Dasselbe ist wahrscheinlich in den frischen Bohnen nicht vorhanden und entsteht erst durch Oxydation des adstringierenden Prinzips oder natürlichen Tannins der Kakaobohne (J. Bell l. c.); es hat den Charakter eines Harzes und ist teilweise in heißem Wasser, leichter in Alkohol löslich. Der verschiedene Löslichkeitsgrad ist wahrscheinlich von der mehr oder weniger vorgeschrittenen Oxydation abhängig; ein Teil bleibt selbst nach Auskochen mit Alkohol und Wasser im Kakao ungelöst zurück.

Nach A. Hilger[4] sind das Theobromin und Koffein, sowie der Farb-

[1] 3. u. 6. Jahresber. der chem. Centralstelle für öffentl. Gesundheitspflege. Dresden 1878, 76. — [2] mit 4.06 % Sand. — [3] J. Bell, Analyse u. Verfälschung der Nahrungsmittel I, 86. — [4] Apoth.-Ztg. 1892. **7**, 469; vergl. G. Schweitzer, 1898. **43**, 380. 389.

stoff 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_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Bohnen[1] .	31.28	1.33	5.07	16.26	0.14	40.46	3.74	1.51	0.85
Schalen[2] .	38.06	1.80	14.87	12 65	5.87	12.83	2.64	13.96	1.44

Schwankungen: K_2O = 23.4—37.3; CaO = 2.9—11.1; MgO = 16.0—20.7; P_2O_5 = 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.[3]

1. Kakaomasse; darunter versteht man den gerösteten, von Schalen und Keimen befreiten, gemahlenen und unter Erwärmen auf 70—80° C. in einen Teig umgewandelten Kakao, der also außer einigen Schalenfragmenten nur die Gewebsteile und Inhaltsstoffe der Kakaosamen enthält.

2. Entölter Kakao, Kakaopulver, leicht löslicher Kakao, aufgeschlossener Kakao. Alle diese Bezeichnungen sind fast gleichbedeutend und werden gebraucht für eine in Pulverform gebrachte Kakaomasse, welcher durch Auspressen bei gelinder Wärme etwa die Hälfte des Fettes entzogen wurde. Indessen wird dieses, abgesehen vom Fettentzuge, unveränderte Kakaopulver nur selten in den Handel gebracht; gewöhnlich wird die Masse außerdem mit kohlensauren Alkalien und Magnesia verrieben.

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 kohlensaurem 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 kohlensaurem Kali etc. aufgeschlossenen holländischen Kakao nicht berechtigt; die Masse bleibt nur leichter und gleichmäßiger in Wasser suspendiert, ohne ein Pulver abzusetzen; die Löslichkeit der N-haltigen Substanz durch künstlichen Magensaft scheint eher vermindert als erhöht (vergl. S. 570). Die Alkalien als solche wirken nachteilig auf die Verdauung; durch Zusatz der Alkalien wird eine teil-

[1] Mittel von 7 Analysen. — [2] Mittel von 2 Analysen. — [3] Vergl. F. Filsinger, Forschungsb. 1895. **2**, 255; Ztschr. öff. Chem. 1898. **4**, 809.

weise 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, Böhmische pharm. Ztschr. 1888. **7**, 311; Hilgers Vierteljahrsschr. 1888. **3**, 373.

3. Schokolade; dies ist ein in bestimmte Formen gebrachtes Gemisch von Kakao, Zucker und Gewürz, das direkt genießbar ist; vielfach ist der Schokolade auch Mehl und Stärke beigemengt.

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[1] wurde von der N-Substanz nur 42.0 %, vom Fett 94.5 % verdaut; von Kohlehydraten ließ sich im Kot nichts mehr nachweisen; nach C. Stoods Ermittelungen[2] wurde von der N-Substanz des Kakaomehles durch künstlichen Magensaft nur 47—59 % verdaut. Nach A. Stutzer[3] scheint die Verdaulichkeit durch das Rösten eine schlechtere zu werden, indem verdauliches Eiweiß durch zu hohe Rösttemperatur teilweis 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[4] 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 trocknem Fleischpulver, Pepton, Malz etc.

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, Ztschr. der Unters. für Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 710; über Haferkakao: R. Peters, Pharm. Ctrlh. 1901. **42**, 819; über Schokoladenmehle: A. Beythien u. H. Hempel, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 23.

Als **Verfälschungen** des Kakaos und der Kakaopräparate sind anzusehen:

---

[1] J. König l. c. I, 48. — [2] J. König l. c. I, 246. — [3] Ztschr. angew. Chem. 1891, 368. Daselbst wird auch ein neues Röstverfahren von Salomon besprochen und sehr günstig beurteilt. Vergl. Pharm. Ctrlh. 1892. **33**, 291. 440; Chem.-Ztg. 1892. **16**, 1185. — [4] Hyg. Rundschau 1900. **10**, 305.

1. Die Beimengung von Mehl oder Stärke (Eichel, Kastanien), übermäßiger Zusatz von Zucker; Ersatz der Vanille oder des Vanillins durch Perubalsam, Tolubalsam, Storax, Benzoe;[1]

2. ein Ersatz des Kakaofettes durch billigere fremde Fette (Oleomargarin, Margarine, Kokosbutter, Sesam- und andere Öle);

3. die Beimengung von Kakaoschalen, von mineralischen Bestandteilen (Bolus, Ocker zur Verdeckung größerer Mehlzusätze), wie von sonstigen Farbstoffen (Saflor etc.);[2]

4. Zusatz von Gelatine, Traganth, Dextrin zum Zwecke der Ersparung von Fett und Bindung größerer Wasserzusätze.

Die Untersuchung von Kakao und Kakaopräparaten.

1. **Bestimmung des Wassergehaltes.** In bekannter Weise in 5—10 g der gut gepulverten Substanz. Mitwiegen eines leichten Glasstäbchens zum Umrühren ist zweckmäßig.

2. **Bestimmung der Asche.** In 5—10 g der ursprünglichen Substanz. Befeuchten der Asche mit kohlensäurehaltigem Wasser und nochmaliges leichtes Glühen.

Über den Nachweis eines Zusatzes von fixen Alkalien oder von Ammoniak siehe A. Stutzer, Ztschr. angew. Chem. 1892, 510.

3. **Bestimmung des Fettes.** 5—10 g Kakaopulver werden mit der gleichen Menge Sand gemischt, getrocknet und mit Äther extrahiert. — Bei zuckereichen Waren tut man gut, den Zucker vorher durch Auswaschen mit Wasser (auf einem Filter) zu beseitigen, den Filterinhalt zu trocknen und dann mit Äther auszuziehen.

Die geringen Mengen Theobromin, welche durch den Äther gelöst werden, bleiben unberücksichtigt.

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 etc.). 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[3]). Außerdem werden zur Prüfung des Fettes empfohlen die Björklundsche Ätherprobe[4], die Filsingersche Alkoholätherprobe[5], sowie Hagers Anilinprobe.

Reines Kakaofett schmilzt bei 32—34°; Prüfung mindestens 24 Stdn. nach Einfüllung der Capillare; kalt aufzuheben. Der Brechungsindex liegt bei 40° zwischen 46 und 47.8; die Jodzahl liegt zwischen 33—38 und ist

[1] Aufrecht, Pharm. Ztg. 1900. **45**, 558 (mit Saccharin gesüßte Diabetiker-, mit Perubalsam aromatisierte Lipanin-Schokolade). — [2] Über Zn-haltige Asche der Schokoladezigarren siehe A. Lam, Chem.-Ztg. 1897. **21**, 76. — [3] Chem.-Ztg. 1895. **19**, 578; Forschungsber. 1895. **2**, 421. — [4] Pharm. Ztschr. für Rußland 1864, 401. — [5] Pharm. Ctrlh. 1878. **19**, 452.

in der Regel 35; die Verseifungszahl beträgt 190—200, meist 194—195. Vergl. S. 338.

Björklunds Probe: 3 g Fett werden in einem Reagenzglase mit 6 g Äther versetzt, das Glas verschlossen und auf 18° erwärmt. Bei Gegenwart von Wachs entsteht eine trübe Flüssigkeit, die sich auch beim Erwärmen nicht ändert. Ist die Flüssigkeit klar, so stellt man in Wasser von 0° und beobachtet die Zeit, innerhalb welcher Trübung eintritt. Reine Kakaobutter wird erst nach 10—15 Minuten trübe (mit Rindstalg versetzte stets schon vor 10 Minuten) und klärt sich wieder bei 18—20°.

Filsingers Probe: 2 g des Fettes werden in einem graduierten Röhrchen geschmolzen, mit 6 ccm einer Mischung von 4 Teilen Äther (0.725 spez. Gew.) und 1 Teil Alkohol (0.810 spez. Gew.) geschüttelt und beiseite gestellt; reine Kakaobutter gibt eine klarbleibende Lösung.

Hagers Anilinprobe:[1] Man erwärmt 1 g Fett mit 2—8 g Anilin bis zur Lösung und läßt bei 15° C. 1 Stunde, bei 17—20° C. $1^1/_2$—2 Stunden stehen. Reines Kakaofett schwimmt als flüssige Schicht auf dem Anilin; Talg, Stearin, Paraffin setzen sich als körnige oder schollige Partikeln in der Ölschichte ab und bleiben bei gelindem Umschwenken an der oberen Wandung hängen. Bei Wachs und viel Paraffin erstarrt die Fettschichte; 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, Corresondenzbl. 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; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. **5**, 83 (Nachweis von Sesamöl).

5. Bestimmung des Theobromins und Koffeins.

Verfahren nach A. Hilger und A. Eminger.[2] 10 g Kakaopulver 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[3] und dieser getrocknet. Der Rückstand wird mit 100 ccm 3—4 proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler $^3/_4$ Stdn. gekocht.[4] 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, hierauf mit 100 g

[1] Pharm. Ctrlh. 1878. **19**, 451. — [2] Forschungsb. 1894. **1**, 292; 1896, **3**, 275. — [3] Das ausgezogene Fett enthält kein Koffein. — [4] Bis die Bildung des Kakaorotes (Änderung der Farbe) zu Tage tritt.

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.

Der Theobromingehalt von Schokolade ist natürlich durch den Zusatz von Zucker etc. 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.

Vergl. ferner G. Wolfram, Jahresb. der Centralstelle 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. Centralst. f. Gesundheitspfl. Dresden 1882. — P. Zipperer, Preisschrift über Kakao u. dessen Präparate. — Diesing, Dissert. Erlangen 1890. — P. Süss, Ztschr. anal. Chem. 1893. **32**, 57. — J. Thiel, Forschungsb. 1894. **1**, 108.

6. **Bestimmung der Gesamt-Stickstoffsubstanz;** dieselbe geschieht in etwa 1 g Substanz nach der Kjeldahlschen Methode (Vorlage von 25 ccm $^1/_{10}$ Norm.-H_2SO_4).

Zur Ermittelung des Eiweißstickstoffes ist der Theobrominstickstoff abzuziehen.

7. **Nachweis und Bestimmung der Stärke.** Der Nachweis fremder Stärke hat mikroskopisch zu erfolgen (Vorsicht, Gewürzstärke, Vergleichspräparate!). Der Stärkegehalt verschiedener Kakaosorten ist sehr schwankend; er beträgt bis 17% (C. Hartwich[1]). Die quantitative Bestimmung geschieht in 5 g Kakao bezw. 10 g Schokolade, welche zuvor mit Äther entfettet, dann mit 70 proz. Alkohol von Zucker befreit sind, nach der S. 347 angegebenen Methode.

8. **Bestimmung der Rohfaser.** 5 g entfetteter Substanz werden nach S. 346 behandelt.

Vergl. auch die Methode von J. König, Ztschr. f. Untersuchung d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 3; ferner siehe F. Filsinger, Ztschr. öff. Chem. 1900. **6**, 223. 471 (Rohfasergehalt: 2.81—5.37%). — P. Welmans, Das. 1901. **7**, 491.

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 1 proz. Zucker-

[1] Chem.-Ztg. 1888. **12**, 375.

lösung erhält. Einen Teil dieser Lösung entfärbt man mit Bleiessig, entbleit, invertiert nach der Zollinversionsmethode (S. 301) und bestimmt den Invertzucker.

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. 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 $^1/_4$ 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[1] (Wilds Zuckerskala!).

Um die bei vorstehender Methode durch Vernachlässigung des Volumens der Kakaomasse und des Bleiessigniederschlages bedingten Fehler zu umgehen, zieht R. Woy[2] 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 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,

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. 166.

Beispiel. Die Polarisation im Soleil-Ventzke im 100 ccm-Kölbchen betrage 26.9°, im 200 ccm-Kölbchen 13.0°. Aus $26.9\,(100 - x) = 13\,(200 - x)$ ergibt sich $2690 - 26.9\,x = 2600 - 13\,x$ oder $90 = 13.9\,x$ oder x (das Volum des Niederschlages) = 6.47 ccm. Wir haben also 100 — 6.47 oder 93.53 ccm und

[1] Ztschr. anal. Chem. 1888. **27**, 444. — [2] Ztschr. öff. Chem. 1898, 224.

diese polarisieren $\frac{93.53 \times 26.9}{100} = 25.16°$; die Schokolade enthielt also $25.16 \times 2 = 50.32\%$ Zucker.

Beim Wildschen Apparate werden 10 g Substanz in 100 bezw. 200 ccm gelöst; bei Beobachtung im 200 mm-Rohre werden dann direkt Zuckerprozente abgelesen. — Betrug 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° polarisieren, d. h. die Schokolade enthält 56.03% Zucker.

Siehe noch P. Welmans, Pharm. Ztg. 1898. **43**, 846.

10. **Nachweis von Gelatine, Tragant und Dextrin.** Zum Nachweise von Gelatine werden nach P. Onfroy[1] 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 Wassergehalte 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[2] 5 g entfetteter Kakao oder Schokolade mit verdünnter (1 + 3) Schwefelsäure zu einem dicken Brei zerrieben, dann mit 5 Tropfen Jodkaliumlösung vermischt, Glyzerin zugesetzt und das Gemenge bei 160facher 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!)

Dextrin wird nachgewiesen durch Vermischen von 10 ccm des wäßrigen Extraktes mit der vierfachen Menge 96 proz. Alkohol.

P. Welmans[3] 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 Stdn.). 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 Polarisation 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.

---

[1] Journ. Pharm. Chim. 1898 [6]. **8**, 7; Ztschr. für Unters. der Nahr.- und Genußm. 1899. **2**, 288. — [2] Ztschr. öff. Chem. 1900. **6**, 478. — [3] Ztschr. öff. Chem. 1900. **6**, 304.

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 etc.

Die Schalen erkennt man an der großzelligen Oberhaut und an den kleinen, verdickten, porenfreien, unverholzten Zellen aus der inneren Fläche der Samenschale. Das Auffinden von Spiralgefäßen allein genügt nicht (wenn dieselben nicht in großer Menge vorhanden sind), da auch die Kotyledonen Spiralgefäße besitzen.

Im Kakaomehl dürfen keine anderen Formelemente gefunden werden, als die mit Stärke, Fett und Eiweiß oder mit violettem Pigment erfüllten Zellen der Keimblätter, Teile der Samenhaut mit den charakteristischen keulenförmigen Haaren und vereinzelte Gefäßbündelfragmente.

Selbstverständlich ist auf die Gewebsfragmente beigemischter Gewürze Rücksicht zu nehmen.

Bei der Prüfung auf fremde Stärke ist auf die Stärke verschiedener Gewürze, welche den Kakaopräparaten beigemengt sind, zu achten. Die Stärkekörner fast aller Mehlarten sind größer, als die des Kakao; am ähnlichsten ist noch die Eichelstärke.

Zum Nachweise von Hasel-, Erd- etc. Nüssen sucht man am besten nach Fragmenten der Samenhaut.

Über die Ermittelung des Hafermehlgehaltes im Haferkakao siehe A. Goske, Ztschr. öff. Chem. 1902. **8**, 22.

Siehe auch A. Tschirch u. O. Oesterle, Anatom. Atlas der Pharmakognosie u. Nahrungsmittelkunde, 24. — J. Möller, Mikroskopie der Nahr.- u. Genußm. etc.

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 Furfurolzahl, die Erniedrigung des N-Gehaltes.)

Anhaltspunkte zur Beurteilung.[1]

1. Kakaomasse, Kakaopulver, ebenso Schokolade dürfen keinerlei fremde pflanzliche Beimengungen (Mehl, Stärke etc.), keine Zusätze von Kakaoschalen, von Gelatine, Tragant, Dextrin und keine fremden Mineralbestandteile (soweit sie nicht durch das Aufschließen hinein gelangen) und keine fremden tierischen und pflanzlichen Fette enthalten. Bei Schokoladen ist ein bis 1% steigender Zusatz von Gewürzen gestattet.

2. Kakaomasse enthält 2—5% Asche und 48—54% Fett.

3. Kakaopulver enthält wechselnde, d. h. willkürliche Mengen Fett und es wird daher, je nachdem mehr oder weniger Fett entzogen wurde,

[1] Nach den Vereinb.

der Aschengehalt größer oder kleiner sein. Deshalb ist der gefundene Aschengehalt auf Kakaomasse mit ca. 50 % Fett, oder auf fettfreie Kakaomasse umzurechnen und wird daher der Aschengehalt nach dieser Umrechnung

a) bei nicht mit Alkalien aufgeschlossenem Kakaopulver derselbe sein müssen, wie bei Kakaomasse,

b) bei mit kohlensauren Alkalien aufgeschlossenem Kakao ein größerer sein, doch darf die Zunahme 2 % des entölten Pulvers nicht übersteigen.

Der Wassergehalt des käuflichen Kakaopulvers soll nicht über 10 % gehen.

4. Schokoladen (auch Couvertüren) enthalten wechselnde Mengen von Zucker und Fett. Ihr Aschengehalt soll nicht unter 1 % und nicht über 2.5 % betragen; der Wassergehalt normaler Schokolade beträgt höchstens 2 %. Zucker und Fett sollen in guter Schokolade zusammen nicht mehr als 85 % betragen. Schokoladen, welche Mehl enthalten, müssen mit einer diesen Zusatz anzeigenden, deutlich erkennbaren Bezeichnung versehen sein; auch sollte die Größe des Mehlzusatzes angegeben werden.

Siehe auch: Die Beschlüsse des Vereins schweizer. analytischer Chemiker, betr. d. Untersuchung und Beurteilung von Kakao und Schokolade. Hilgers Vierteljahrsschr. 1890. **5**, 168. — Den betr. Entwurf für den codex aliment. austriacus, Ztschr. für Nahr.-Unters., Hygiene u. Warenk. 1895. **9**, 101. — Das Belgische Gesetz, betr. den Verkehr mit Kakao u. Schokolade. Hilgers Vierteljahrsschr. 1895. **10**, 198.

Das Wasser.

Literatur: R. Bunsen, Anleitung zur Untersuchung von Aschen und Mineralwässern. Heidelberg 1874. — F. Fischer, Das Wasser, seine Verwendung, Reinigung etc. Berlin 1902; Ders., Chemische Technologie des Wassers. Braunschweig. — E. Frankland, Water Analysis. London 1889. — R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse. Braunschweig 1875. — A. Hilger, Vereinbarungen betr. Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- u. Genußmitteln. Berlin 1885. — J. König, Chemie d. menschl. Nahrungs- und Genußmittel. Berlin; Ders., Die Verunreinigung der Gewässer etc. Berlin 1899. — F. Löffler, Oesten u. R. Sendtner, Wasserversorgung, Wasseruntersuchung und Wasserbeurteilung. Weyls Handb. d. Hygiene. Jena 1896, Bd. I, Abt. II. — C. Mez, Mikroskop. Wasseranalyse. Berlin 1898. — Ohlmüller, Die Unters. des Wassers. Berlin 1897. — E. Reichardt, Grundlagen zur Beurteilung des Wassers. Halle 1880. — Vereinbarungen für das Deutsche Reich. Berlin 1899. — G. Walter, A. Gärtner, Handb. der Untersuchung u. Beurteilung der Wässer. Braunschweig 1895. — J. A. Wanklyn, Analyse des Wassers, übersetzt von H. Borkert. Charlottenburg 1893. — G. Wolffhügel, Wasserversorgung (von Pettenkofer u. von Ziemssen: Handb. d. Hyg. II, 1. Abt. 2. Hälfte. Leipzig 1882).

Das Wasser bildet einen wesentlichen Bestandteil des menschlichen Körpers; es ist nicht nur in den Säften, sondern auch in den Organen des Körpers enthalten und beträgt im Mittel 63 % des Gesamtgewichtes. Der tägliche Wasserverlust des Körpers beträgt nach von Pettenkofer und Voit[1]:

	bei Ruhe	bei Arbeit
im Harn	1212	1155
im Kot	110	77
in der Perspiration	931	1727
	2253 g	2259 g

ein nicht geringes Quantum, welches Tag für Tag ersetzt werden muß. Dieser Ersatz geschieht einesteils durch Aufnahme von wasserhaltigen Nahrungsmitteln und Getränken, andererseits durch direkte Aufnahme von Wasser als solchem. Wenn im allgemeinen dem Wasser als Nahrungsstoff nicht so viel Gewicht beigelegt wird, als den übrigen Nährstoffen, so findet das hauptsächlich darin seine Erklärung, daß dasselbe fast überall in genügender Menge zur Verfügung steht und nicht um Geld erworben zu werden braucht, wie Fleisch, Fett etc.; infolgedessen wird auch durchweg an die Qualität desselben nicht die Anforderung gestellt wie an die übrigen Nährstoffe. Die vielfachen Untersuchungen von Brunnenwässern, welche in den letzten Jahren ausgeführt wurden, haben indes unzweifelhaft dargelegt, daß der größte Teil der Brunnen in den Städten und den größeren Orten des Landes in hohem Grade verunreinigt, mit Fäulnisstoffen aller Art infiziert ist. Auch die Tatsache ist nicht zu leugnen, daß das Wasser gelegentlich Infektionsstoffe enthalten kann, und daß diese Stoffe, sei es durch direkten Genuß des derartig verunreinigten Wassers, oder durch Benutzung desselben zum Waschen, Spülen etc., auf den Menschen übertragbar sind.

Mit vollem Rechte wird daher die Beschaffung eines reinen Trink- und Nutzwassers als eine der wichtigsten Aufgaben der Gesundheitspflege angesehen.

Je nach der Herkunft des Wassers ist die Beschaffenheit desselben eine verschiedene; chemisch reines Wasser ist in der Natur nicht vorhanden.

1. **Das Meteorwasser.** Das durch Verdunstung von der Oberfläche unseres Planeten in Dampfform übergegangene, fast chemisch reine Wasser hat bei seiner Rückkehr auf die Erde als Regen, Reif, Tau, Schnee, Hagel bereits beträchtliche Mengen von Verunreinigungen wieder aufgenommen. Zunächst enthält das Meteorwasser die natürlichen Bestandteile der Atmosphäre, die Gase: Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure.

E. Reichardt[2] fand in 1 Liter Regenwasser im Januar bei 4° gesammelt 32.4 ccm, im Juni bei 15° gesammelt 24.9 ccm Gase von folgender Zusammensetzung:

[1] Ztschr. f. Biologie 1886. **2**, 490. — [2] Arch. Pharm. 1869. **206**, 193.

	Januar	Juni
Sauerstoff	31.8 %	27.0 %
Stickstoff	61.5 „	64.2 „
Kohlensäure	6.7 „	8.8 „

Regenwasser enthält ferner organische Stoffe, Ammoniak, Salpetersäure, salpetrige Säure.

Die englische Kommission zur Verhütung der Flußverunreinigung[1] fand in 1 Liter Regenwasser

organischen	Kohlenstoff	0.27—3.72 mg
„	Stickstoff	0.03—0.66 „
	Ammoniak	0.11—0.80 „
Stickstoff als	Nitrate	0.03—0.40 „

Nach einer Zusammenstellung von J. König[2] wurde von verschiedenen Forschern an Ammoniak und Salpetersäure im Meteorwasser gefunden, in 100 000 Teilen:

	Regen	Schnee, Eis, Hagel
Ammoniak	0.004—1.567	0—1.034
Salpetersäure	0.001—1.600	0—0.400
	Tau, Reif	Nebel
Ammoniak	0.102—0.620	0.256—13.785
Salpetersäure	0.005—0.250	0.050—0.183 g

Um zu zeigen, wie die Mengen dieser Bestandteile wechseln, nicht nur je nach dem Orte, sondern auch an ein und demselben Orte je nach der Höhe, in welcher die Proben genommen wurden, wie ferner die zeitlichen Schwankungen dieser Bestandteile sich gestalten, mögen hier folgende Beobachtungen von Bobierre in Nantes[3] und von J. Stocklasa in Litterbach[4] Platz finden.

In 100 000 Teilen wurden gefunden:

	Von Bobierre (1863)			
	Ammoniak		Salpetersäure	
	47 m	7 m	47 m	7 m
Januar	0.523	0.670	0.579	0.320
Februar	0.461	0.590	—	—
März	0.188	0.862	0.712	0.598
April	0.184	0.668	0.231	0.181
Mai	0.075	0.464	0.350	0.200
Juni	0.222	0.397	1.322	1.024
Juli	0.027	0.270	—	—
August	0.026	0.211	1.552	1.600
September	0.143	0.551	1.000	1.572
Oktober	0.169	0.429	0.499	0.320
November	0.059	0.448	0.628	0.557
Dezember	0.318	1.567	0.489	0.310

[1] Rivers Pollut. Comm. VI. Rep.; F. Fischer, Das Wasser etc. 3. — [2] Die menschl. Nahr.- u. Genußm. II, 1141. — [3] F. Fischer l. c. 6 — [4] Chem.-Ztg. 1888. **12**, 339.

	Von Bobierre (1863) Chlornatrium		Von Stocklasa (1877)	
	47 m	7 m	Ammoniak	Salpetersäure
Januar	1.41	0.84	0.933	0.006
Februar	1.51	1.00	0.749	0.026
März	1.61	1.19	0.542	0.044
April	0.73	0.92	0.906	0.152
Mai	0.50	0.94	0.220	0.384
Juni	1.50	1.74	0.068	0.846
Juli	—	—	0.126	0.762
August	1.48	1.93	0.163	0.468
September	1.12	1.48	0.110	0.254
Oktober	1.20	0.90	0.256	0.248
November	2.28	2.61	0.428	0.286
Dezember	2.16	1.63	3.055	0.186

Demnach ist der Ammoniakgehalt des Regenwassers im Sommer geringer als im Winter, wogegen der Salpetersäuregehalt im Sommer ein größerer ist; das in 47 m Höhe aufgefangene Wasser enthält wesentlich weniger Ammoniak als das in 7 m Höhe gesammelte.

Der Ammoniakgehalt der Luft und der Meteorwässer stammt zum größten Teil von den auf der Erdoberfläche stattfindenden Fäulnisprozessen stickstoffhaltiger organischer Substanzen[1], ein geringer Teil entstammt den Rauchgasen. Die Salpetersäure ist ein Oxydationsprodukt von Ammoniak und stickstoffhaltigen organischen Stoffen, ein geringer Teil mag durch elektrische Entladungen entstehen.

Salpetrige Säure wurde von Schönbein stets im Regenwasser nachgewiesen; auch Wasserstoffsuperoxyd wurde von G. Meissner, Schönbein, H. Struve, W. Schmid, Fr. Goppelsröder und E. Schöne im Regenwasser sicher festgestellt. Vergl. unter „Luft".

Außer den sich stets vorfindenden Verunreinigungen nimmt das Regenwasser manchmal Bestandteile auf, deren Anwesenheit in der Luft durch örtliche Verhältnisse bedingt ist.

Kochsalz kann an den Küsten durch Zerstäubung in die Atmosphäre und das Regenwasser gelangen; Dalton fand in Manchester bis zu 13.3 g, die englische Kommission bis 95.0 Kochsalz in 100000 Teilen.

In Gegenden, welche Steinkohlen als Brennmaterial verwenden, enthält die Luft Ruß, teerige Bestandteile, schweflige Säure bezw. Schwefelsäure. R. Sendtner fand in München in frisch gefallenem Schnee 0.7 g, am 2. Tage 1.76 g, nach 10 Tagen 6.22 g und nach 16 Tagen 9.18 g Gesamtschwefelsäure in 100000 Teilen.

Auch in der Nähe chemischer Fabriken wird oft viel Schwefelsäure im Regenwasser gefunden; so enthielt Regenwasser in Liverpool 3.5 g,

[1] Boussingault fand in frisch gefallenem Schnee 0.178 g und nach $1^1/_2$tägigem Liegen auf Gartenerde 1.034 g Ammoniak in 100000 T. (Ann. de Chim. et de Phys. **39**, 257).

in Manchester 5.0 g, in Newkastle am Tyne sogar 43.0 g Schwefelsäure in 100 000 T., größtenteils in freiem Zustande.

Der rote Schnee der Schweiz enthält nach Ehrenberg[1] Passatstaub; der sog. Schwefelregen enthält Blütenstaub.

Auch die in der Luft schwebenden Mikroorganismen werden von dem Meteorwasser mitgerissen; sie verursachen die faulige Zersetzung des Regenwassers. Janowski[2] fand in frisch gefallenem Schnee aus der Umgebung von Kiew bis zu 463 Bakterien in 1 ccm.

2. **Quell- und Brunnenwasser.** Das Meteorwasser dringt, soweit es nicht oberflächlich abfließt oder sogleich wieder verdunstet, in den Erdboden ein, sammelt sich als „Grundwasser" in den unzähligen Spalten und Poren desselben, bewegt sich, von einer undurchlässigen Schicht aufgehalten, auf dieser nach niedriger gelegenen Stellen abwärts und tritt endlich dort, wo die undurchlässige Schicht an die Erdoberfläche kommt, wieder freiwillig als „Quelle" zu Tage oder wird als „Brunnen" künstlich erschlossen und mechanisch gehoben. Auf dieser seiner unterirdischen Bahn erleidet das Regenwasser mancherlei Veränderungen. Durch Filtration werden je nach der Feinporigkeit des Bodens mehr oder weniger suspendierte ungelöste Bestandteile, selbst Mikroorganismen des Wassers zurückgehalten; auch gelöste Bestandteile, Ammoniak, gelöste organische Substanzen, Phosphate, Kaliverbindungen werden vom Boden leicht absorbiert.

Der Sauerstoff des Wassers leitet mit dem gleichzeitig zutretenden Sauerstoff der Luft unter weiterer Mitwirkung des porösen Bodens und niederer Organismen einen Oxydations- oder Verwesungsprozeß ein, durch den komplizierte organische Verbindungen in einfachere anorganische (Wasser, Kohlensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure etc.) zerlegt werden. Aus den N-haltigen organischen Verbindungen entstehen Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure; Ammoniak und salpetrige Säure gehen unter geeigneten Bedingungen in Salpetersäure über, jedoch kann auch durch Reduktion von Salpetersäure wieder Ammoniak und salpetrige Säure gebildet werden; bei längerem Verweilen in einem reinen Boden werden diese Substanzen aber vollständig zurückgehalten. Die entstandenen Sulfate und Chloride werden in den oberen Erdschichten von den Pflanzenwurzeln absorbiert (Mineralisierung organischer Stoffe).

Der Kohlensäuregehalt des Regenwassers ist ein geringer, allein beim Eindringen in den Erdboden nimmt das Wasser begierig die sich ihm darbietende, den im Boden stattfindenden Zersetzungsprozessen entstammende Kohlensäure der Bodenluft auf; es wird immer kohlensäurereicher und besitzt nun eine große Auflösungs- und Zersetzungsfähigkeit. Die Kohlensäure löst die Karbonate der alkalischen Erden unter Bildung von Bikarbonaten (vorzugsweise Calcium- und Magnesiumkarbonat, seltener Eisen-, Mangan-, Natriumbikarbonat). Der Gehalt der Quell- und Brunnen-

[1] Jahresber. der Chem. 1851, 882. — [2] Ctrlbl. f. Bakteriol. **2**, Nr. 18.

wässer an freier Kohlensäure ist daher gewöhnlich nur ein geringer. Auch auf Gips und Steinsalz wirkt das Wasser lösend und fortführend. Allgemein ist die Wirkung des Wassers die, daß es entweder direkt Gesteinselemente auflöst (Kochsalz, Kalk), unlösliche in lösliche überführt (Schwefelkies in Eisenvitriol, Anhydrid in Gips) oder endlich unlösliche Verbindungen (Feldspate) so weit zersetzt, daß es wenigstens einen Teil derselben lösen und fortführen kann. Es ist daher die Zusammensetzung des Bodens von größtem Einfluß auf die Zusammensetzung des Quell- und Brunnenwassers. Die ältesten Formationen, das Urgebirge (Granit, Gneis, Silur), liefern die reinsten, die jüngeren Formationen (der Dolomit) das unreinste Wasser.

Verunreinigung des Trinkwassers.

Die Brunnenwässer in Städten und in der Nähe menschlicher Ansiedelungen haben außerordentlich mannigfache Gelegenheit, Verunreinigungen aufzunehmen. Vor allem sind es

a) die Abfallstoffe des menschlichen Haushaltes, Abgänge aus Aborten und Küchen (Spülicht mit Resten von Nahrungsmitteln, Wasch- und Badewasser), Kadaverinhalt und Blutbestandteile der Schlächtereien etc., welche eine Verunreinigung des Wassers verursachen können.

Nach Wolff und C. G. Lehmann liefern 1000 Personen (37.60 % Männer, 34.63 % Frauen, 14.06 % Knaben, 13.70 % Mädchen) pro Jahr ca. 33 Tonnen (à 1000 kg) Fäces und ca. 430 Tonnen Urin. Nach Pettenkofer gelangten aber in München 0.9 Teile, nach Reich in Berlin vor der Kanalisation 0.7 Teile sämtlicher Exkremente in den Untergrund. Wenn nun diese ungeheuren Mengen in den Boden dringen, zumal in einen nicht bepflanzten, und einer lebhaften Oxydation aus Mangel an Luftzutritt (Höfe der Städte) nicht fähigen, so wird der Boden bald mit organischen Stoffen und deren Zersetzungsprodukten übersättigt, die Absorptionsfähigkeit des Bodens wird erschöpft und der Oxydations- oder Verwesungsprozeß, welcher eine Mineralisierung der organischen Stoffe bedingt, geht in den Fäulnisprozeß über, bei welchem ganz andere, noch wenig bekannte Umsetzungen vor sich gehen. Während bei der Oxydation die organischen Stoffe und das Ammoniak mehr und mehr verschwinden und an ihrer Stelle salpetrige Säure und Salpetersäure auftreten, findet sich bei der Fäulnis noch reichlich unzersetzte organische Substanz und Ammoniak, Salpetersäure dagegen und salpetrige Säure gar nicht oder nur in geringen Mengen.

Gleichzeitig finden sich große Mengen von Umsetzungsprodukten organischer Stoffe vor.

Aus den Eiweißstoffen entstehen Peptone, Säuren der Fettreihe, Amidoderivate derselben, Ammoniak, Schwefelwasserstoff; auch organische Basen, die zum Teil giftige Eigenschaften besitzen, sind unter den

Fäulnisprodukten nachgewiesen (Brieger[1], Bocklisch[2]); Cellulose zerfällt mit Hilfe von Spaltpilzen in Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe (Hoppe-Seyler[3]); Fette zerfallen in Fettsäuren und Glyzerin. Da nun der Boden diese Stoffe schließlich nicht mehr verarbeiten kann, werden sie von dem durchfließenden Wasser aufgenommen und gelangen in die Quellen und Brunnen. Die große Menge der bei der Fäulnis entstehenden Kohlensäure löst die Karbonate der alkalischen Erden als Bikarbonate, der zu Schwefelsäure oxydierte Schwefel der organischen Substanzen gibt Anlaß zur Bildung von Sulfaten, die Salpetersäure bildet Nitrate.

Ein Wasser, das aus einem mit Fäulnisprodukten beladenen Boden stammt, wird demnach organische Stoffe in größerer Menge enthalten, ferner Ammoniak und salpetrige Säure, wenn die faulige Zersetzung noch andauert, Salpetersäure, das Endprodukt der Oxydation, wenn die Fermentation beendet ist. Es werden in einem solchen Wasser viel Karbonate und Sulfate zugegen sein, schließlich auch diejenigen Mineralstoffe, welche in den faulenden Stoffen schon fertig gebildet enthalten waren: Chloride, Phosphate, Sulfate der Alkalimetalle, besonders Chlornatrium, das hauptsächlich den tierischen Dejektionen entstammt.

Verf. fand bei der Untersuchung von 185 Brunnen der Stadt Würzburg folgende Maximal- und Minimalwerte in 100 000 Teilen:

	Rückst.	Cl	N_2O_5	N_2O_3	NH_3	SO_3	CaO	MgO
Maximum	383.6	65.0	126.0	2.0	0.8	96.4	91.6	12.3
Minimum	19.0	1.1	0.4	0	0	1.2	6.6	1.2

b) Verunreinigung durch gewerbliche Anlagen. Auch durch die Abwässer und Rückstände von Fabriken findet oft eine Verunreinigung des Grundwassers statt, indem die ersteren oft in Gruben abgelassen werden und dort versickern, letztere vom Regenwasser ausgelaugt und ihrer löslichen Bestandteile beraubt werden, welche nun in das Grundwasser gelangen. So können Leuchtgasfabriken Ammoniak, Rhodanverbindungen und Teerbestandteile an das Wasser abgeben; chemische Fabriken Salzsäure, Schwefelsäure, Kupfersulfat, Zinksulfat etc.; Salinen Kochsalz; Färbereien Metallsalze; Papierfabriken organische Substanzen, Calciumsulfit, Krankheitskeime aus den Hadern; Gerbereien und Roßhaarspinnereien ebenfalls organische Substanzen und Infektionsstoffe (Milzbrand); auch Schlächtereien, Brauereien, Brennereien, Zuckerfabriken liefern stark verunreinigte, leicht faulende Abwässer.

c) Verunreinigung des Wassers durch Mikroorganismen. Die Luft (besonders Straßenluft), der Boden, vor allem aber die sub 1 besprochenen Abfallstoffe sind stets mit mehr oder weniger Mikroorganismen, mit Eiern und Jugendzuständen von Parasiten behaftet, welche in das Wasser gelangen und dies zum Träger von Infektions-

[1] Über Ptomaine. Berlin 1885. — [2] Berl. Ber. 1885. **18**, 86. — [3] Ztschr. physiol. Chem. 1886. **10**, 401.

stoffen, zum direkten Urheber von ansteckenden Krankheiten machen können.

Daß Eier und Embryonen von Eingeweidewürmern durch verunreinigtes Wasser auf Menschen übertragen werden, unterliegt keinem Zweifel.

Nach Knoch[1] entwickeln die Eier des großen Bandwurms (Botriocephalus latus) ihre Embryonen im Wasser; diese können somit durch den Genuß des Wassers in den Darm des Menschen geraten. Nach Griesinger[2] wird das in Ägypten heimische Distomum haematobium durch das Nilwasser übertragen. Mosler[3] hat Eier von Ascaris lumbricoides im Wasser nachgewiesen.

Nachdem ferner feststeht, daß in den Entleerungen von Kranken Infektionsstoffe sich vorfinden (der Tuberkelbazillus im Sputum Tuberkulöser, der Erreger der Cholera in den Dejektionen Cholerakranker, Typhoidbazillen in den Entleerungen Typhuskranker), so ist es wohl ebenso zweifellos, daß diese Stoffe auch gelegentlich in die Abwässer des menschlichen Haushaltes, in den Boden und aus diesem in das Trinkwasser gelangen können.

Von Milzbrand und Rotz wird allgemein angenommen, daß sie durch Wasser verbreitet werden. Den Cholerabazillus (Kommabazillus) entdeckte R. Koch[4] in dem Wasser eines Weihers in Kalkutta, C. Fränkel wies denselben im Hafenwasser von Duisburg am Rhein nach.

Den Erreger des Typhus wollen Moers[5] (in einem verunreinigten Brunnenwasser bei Mülheim a./Rh.), Michael[6] (in einem Trinkwasser in Dresden), J. Uffelmann, von Fodor, Finkelnburg u. a.[7] nachgewiesen haben. Diesen sowie anderen positiven Angaben entgegen konnten G. Gaffky, C. Cramer, F. Hueppe, Löffler, Bruardel und Chantemesse u. a. Typhusbakterien auch in hochverdächtigen Wässern nicht nachweisen, und Emmerich[8] und C. Cramer[9] erklären, daß der sichere Nachweis der Typhusbazillen im Wasser zur Zeit überhaupt nicht möglich ist, da die Wachstumseigentümlichkeiten der den Typhusbazillen nahestehenden saprophytischen Bakterien nicht genügend erforscht sind und der Tierversuch nicht herangezogen werden kann. Auch die Möglichkeit des sicheren Nachweises des Choleraerregers wird in neuester Zeit vielfach bezweifelt. Sicherlich sind bei der außerordentlichen Schwierigkeit und Unsicherheit des Nachweises der Mikroben des Typhus und der Cholera im Wasser — in Leichen und Dejekten

[1] Virchows Archiv **24**, 453. — [2] Arch. f. physiol. Heilkunde 1854, 571; 1866, 381. — [3] Virchows Archiv **18**, 248. — [4] Ber. über die Tätigkeit der zur Erforschung der Cholera i. J. 1883 entsandten Kommission. Berlin 1887, 182. — [5] Ctrlbl. f. allgem. Gesundheitspflege II, Ergz.-Heft 144. — [6] Fortschr. d. Medizin 1886. **4**, 353. — [7] Vergl. W. Lösener, Arb. aus d. Kaiserl. Ges.-Amte 1895. **11**, 297; ferner A. Pfeiffer, Typhusepidemien u. Trinkwasser. Jena 1898. — [8] Emmerich u. Trillich, Anleitung zu hygien. Untersuchungen 1886. 166. — [9] Gutachten über das Leitungswasser in Zürich 1885; Ztschr. angew. Chem. 1889, 503.

von Kranken mögen die wirklichen oder vermeintlichen Urheber der Krankheiten nachgewiesen werden — nach den bisherigen Erfahrungen die seitherigen Angaben über das Vorkommen bezw. den Nachweis von Typhus- und Cholerabakterien im Wasser mit großer Vorsicht aufzunehmen. Für die Praxis der Wasseruntersuchung kann auf den Nachweis der Krankheitserreger, wenigstens zur Zeit noch, verzichtet werden.

Können pathogene Bakterien im gewöhnlichen, brauchbaren Trinkwasser ihren entwicklungsfähigen Zustand auf längere Zeit beibehalten?

Sporenfreie Milzbrandbazillen bleiben nur wenige Tage entwicklungsfähig, Milzbrandsporen dagegen bewahren monatelang ihre Lebensfähigkeit. (Meade Bolton[1], Kraus[2], Hochstetter[3], G. Wolffhügel und Riedel[4], Uffelmann.[5]) Typhuskeime gehen nach den Untersuchungen von A. Pfeiffer[6], W. Heraeus[7], G. Wolffhügel und Riedel (l. c.), O. Griewank[8], P. Frankland[9] u. a. in gewöhnlichem, sterilisiertem oder nicht sterilisiertem Wasser meist innerhalb 14 Tagen zu Grunde; unter günstigeren Verhältnissen, bei Anwesenheit zusagender Nährstoffe können sie auch wochen- und monatelang entwicklungsfähig bleiben (Uffelmann l. c., Hueppe[10]). Das Licht übt auf die Typhuskeime einen vernichtenden Einfluß aus. Nach Bolton (l. c.) muß ein Wasser, in welchem Typhuskeime fortkommen sollen, mindestens 6.7 g organische Stoffe, ein Wasser, in dem Kommabazillen leben können, 40 g organische Stoffe in 100 000 T. enthalten.

Karlinsky[11] beobachtete, wie absichtlich in ein Brunnenwasser gebrachte Typhusbazillen (500 000 in 1 ccm) nach 2—3 Tagen vollständig verschwunden waren bei gleichzeitiger starker Vermehrung der gemeinen Wasserbakterien.

Das Wachstum der Cholerakeime im Wasser ist nach den bisherigen Beobachtungen ein sehr verschiedenes; oft gehen dieselben in kurzer Zeit zu Grunde, oft auch nehmen sie anfangs ab, vermehren sich aber später, um dann sogar lange Zeit lebensfähig zu bleiben; unter günstigen Umständen sollen dieselben sogar Monate hindurch lebensfähig bleiben (Koch[12], Nikati und Rietsch[13], A. Pfeifer[14], O. Riedel[15], J. Karlinski[16], R. Koch[17], Frankland[18], Dunbar[19], W. Kruse[20] u. a.).

---

[1] Ztschr. f. Hygiene 1886. **1**, 1. Heft. — [2] Archiv f. Hygiene **6**, 234. — [3] Arb. aus d. Kaiserl. Ges.-Amte II. Bd. — [4] Das. 1886. **1**, 455. — [5] Wiener mediz. Presse 1888, Nr. 37. — [6] Ztschr. f. Hyg. 1886. **1**, 398. — [7] Das. 1886. **1**, 234. — [8] O. Griewank, Dauer der Lebensfähigkeit der Typhusbazillen im Brunnenwasser. Inaug.-Diss. Rostock 1892. — [9] Ztschr. f. Hyg. 1895. **19**, 393. — [10] Journal für Gas und Wasser 1887. — [11] Arch. f. Hygiene 1889, 432. — [12] Berl. klin. Wochenschrift 1885 Nr. 37. — [13] Rev. d'hygiène 1885 Nr. 5. — [14] Ztschr. f. Hygiene 1886. **1**, 398. — [15] O. Riedel, Die Cholera, Entstehung, Wesen etc. Berlin 1887. — [16] Arch. f. Hyg. 1889. **9**, 113. 432. — [17] Ztschr. f. Hyg. 1893. **15**, 120. — [18] Frankland, Microorganisms in water. London, 1894. — [19] Arbeiten aus dem Kaiserl. Ges.-Amte 1894. **10**, Anlage 11, 160. — [20] Ztschr. f. Hyg. 1894. **17**, 27.

In direktem Sonnenlichte sterben die Cholerabazillen schon innerhalb einiger Stunden ab (H. Buchner[1]). Die Gründe für das verschiedene Verhalten des Kommabazillus sind noch nicht genügend geklärt; ohne Zweifel spielt außer der Beschaffenheit des Wassers (Temperatur, Gehalt an gewissen Salzen etc.) die den einzelnen Keimen innewohnende Lebensenergie in dieser Beziehung eine Rolle.

Siehe noch F. Löffler in Th. Weyls, Handbuch der Hygiene I, 663; ferner J. König, Die Verunreinigung der Gewässer. Berlin 1899. I, 58.

Über das Verhalten pathogener Bakterien bei Gegenwart von Fäulnisbakterien liegen verschiedene Untersuchungen vor; nach diesen ist anzunehmen, daß die pathogenen Keime einige Zeit neben Fäulnisbakterien bestehen können, daß aber im allgemeinen die verschiedenen Bakterien ungleiche Ansprüche an ihr Nährmaterial stellen, und daß diejenigen Bakterien siegreich aus dem Kampfe ums Dasein hervorgehen, welche in dem betreffenden Medium das geeignetere Nährmaterial vorfinden.

Die Frage der Beteiligung des Trinkwassers an den Infektionskrankheiten, die sog. Trinkwassertheorie, bildet noch immer den Gegenstand heftigen Streites, der auch durch die letzte Choleraepidemie in Hamburg i. J. 1892 keineswegs beendet ist. An der Spitze des Streites stehen in Deutschland zwei wohlbekannte Männer, Robert Koch, der eine Verbreitung von Infektionskrankheiten durch das Wasser annimmt, und Max von Pettenkofer[2], welcher auf Grund statistischer Erhebungen eine direkte Beteiligung des Wassers bei den Infektionskrankheiten in Abrede stellt. Pettenkofer sagt: Durch den Gebrauch eines Wassers, das pathogene Keime enthält, können diese auf einen günstigen Nährboden im oder am Hause gelangen, sich dort vermehren, an Virulenz zunehmen und dann auf den Menschen übergehen. Der Krankheitskeim (x) erlangt erst unter der Einwirkung der zeitlichen und örtlichen Disposition des Bodens (y) die Qualität eines eigentlichen Krankheitserregers (z). Die örtliche Disposition hängt von der Beschaffenheit des Bodens ab und ist in einem porösen, für Luft und Wasser durchgängigen, mit organischen Stoffen getränkten Boden zu suchen; die zeitliche Disposition hängt mit zeitweisen Schwankungen der Feuchtigkeits- und Temperaturverhältnisse des Bodens zusammen. v. Pettenkofer verweist auf die ganze Geschichte der Choleraepidemieen, welche zeigt, daß ohne die Anwesenheit der örtlichen und zeitlichen Disposition des Bodens trotz zahlreicher Einschleppungen doch keine Epidemie entstanden sei; es gibt Orte, welche nie eine Epidemie bekommen, weil ihnen die zur Reifung des Keimes notwendige Beschaffenheit fehlt.

M. v. Pettenkofer, auch Soyka und Virchow[3] haben nach-

[1] Ctrlbl. f. Bakt. 1891. I. **11**, 781; Arch. f. Hyg. 1893. **17**, 179. — [2] Starb am 9. Februar 1901. — [3] W. Prausnitz, Grundzüge der Hygiene. München 1892, 143 u. 168.

gewiesen, daß die Intensitätsschwankungen viel eher mit der Bewegung des Grundwassers zusammenfallen, indem Epidemieen beim Fallen desselben am stärksten auftreten, bei Steigen desselben aber nachlassen bezw. erlöschen. Nicht die Einführung reinen Wassers, sondern die fortschreitende Kanalisation ging in München Hand in Hand mit der Abnahme des Typhus.

Ein unreines Wasser kann wie jedes andere verdorbene oder schlechte Nahrungs- und Genußmittel die Verbreitung einer Krankheit befördern; Wasser wie andere Nahrungs- und Genußmittel können die Träger von Infektionsstoffen sein; das Wasser aber stets als alleinige Ursache der Verbreitung von ansteckenden Krankheiten, besonders Typhus und Cholera, ansehen zu wollen, ist nach den bisherigen Erfahrungen keineswegs gerechtfertigt. Auch R. Koch[1] scheint sich seit 1892 dieser Ansicht mehr zuzuneigen.

Die Frage, ob die Fäulnisbakterien für Menschen und Tiere schädlich sind, ist gleichfalls nicht entschieden. Während von einigen Forschern (Billroth, Bergmann, Nägeli, Emmerich u. a.[2]) die Schädlichkeit derselben bestritten wird, ist von Fodor[3] der Ansicht, daß gewisse Bestandteile des Wassers den Körper für die Entfaltung der Wirkung von aufgenommenen Infektionsstoffen empfänglich machen können, sei es dadurch, daß sie seine Widerstandsfähigkeit gegen dieselben schwächen, oder daß sie ihn zu einem der Entwicklung und Vermehrung parasitärer Krankheitskeime günstigen Nährboden vorbereiten.

In neuerer Zeit ist die Frage der schädlichen Wirkung der Fäulnisbakterien auf den menschlichen und tierischen Organismus durch ein eingehenderes Studium der Produkte der Lebenstätigkeit von Fäulnisbakterien wesentlich geklärt, indem Brieger und andere Forscher nachgewiesen haben, daß bei der Fäulnis unter Umständen giftige Alkaloide gebildet werden. Außerdem treten bei Mangel an Sauerstoff anaerobe Spaltpilze auf, welche einerseits auffallend große Mengen von Ptomainen bilden (Henryjean[4]), andererseits den nötigen Sauerstoff den chemischen Verbindungen (Salpetersäure, Schwefelsäure etc.) entnehmen und Reduktionsprodukte (salpetrige Säure, Schwefelwasserstoff etc.) bilden, welche für den tierischen Organismus giftige Eigenschaften besitzen.

Das bezüglich der Beteiligung des Trink- und Nutzwassers an Infektionskrankheiten Gesagte kann man etwa wie folgt zusammenfassen:[5]

Infektionsstoffe (tierische Parasiten, pathogene Organismen) können in die Abwässer des menschlichen Haushaltes, in den Boden und in das Trinkwasser gelangen und sich dort unter günstigen Umständen eine Zeitlang entwicklungsfähig erhalten. Die Epidemiologie hat zwar für die Verbreitung von Infektionskrankheiten durch das Wasser Beweise

---

[1] Ztschr. f. Hyg. 1893. **14**, 394. — [2] Wolffhügel, Wasserversorgung 96. — [3] J. v. Fodor, Boden und Wasser 1882. — [4] Ztschr. f. Hyg. 1886. **1**, 115. — [5] Vergl. J. König, Die Verunreinigung der Gewässer. Berlin 1899, 80.

erbracht, allein es ist unrichtig, das Wasser allgemein als alleinige Ursache von ansteckenden Krankheiten anzusehen, vielmehr muß angenommen werden, daß bei der Entstehung und Ausbreitung von Krankheiten lokale Verhältnisse, Bodenverhältnisse etc. eine wesentliche Rolle spielen (Typhushäuser, Typhusstraßen). Auch durch das Nutzwasser (Putz-, Wasch-, Badewasser) können pathogene Keime Verbreitung erfahren, indem sie durch Wunden etc. in den menschlichen Organismus gelangen oder in Fugen und Ritzen der Stubenböden Nährmaterial zu ihrer Vermehrung finden und von da aus gelegentlich auf den Menschen gelangen.

3. **Bach- und Flußwasser.** Die oberirdischen Gewässer, die Bäche und Flüsse haben, je nach der Art und Menge der ihnen zufließenden Tagewässer, je nach den geologischen Bodenverhältnissen, nach Jahreszeit und Temperatur, je nach der Zufuhr von Abwässern aus menschlichen Ansiedelungen, aus gewerblichen und industriellen Anlagen die verschiedenste Zusammensetzung. Solange dieselben nur unkultiviertes Terrain durchfließen (Gebirgswässer, Oberlauf der Flüsse), sind sie sehr rein und ist ihre Zusammensetzung denen der Quellen ähnlich; fließen aber Tagewässer aus bebautem Land oder gar Abwässer aus Städten, Dörfern und industriellen Anlagen zu, so wird das Wasser mehr und mehr verändert und verunreinigt. So enthält die Irwell[1]

in 100 000 Teilen	in der Nähe d. Quellen	unterhalb Manchester
Feste Bestandteile	7.80	55.80
Organ. Kohlenstoff	0.187	1.173
„ Stickstoff	0.025	0.332
Ammoniak	0.004	0.740
N in Nitraten und Nitriten . .	0.021	0.707
Chlor	1.150	9.630
Gesamthärte	3.72	15.04

Die Größe der Verunreinigung ist, abgesehen von der Art und Menge der zufließenden Abwässer, auch von der Wassermasse und Stromgeschwindigkeit des Flusses wesentlich abhängig. Bei hinreichender Verdünnung und bei genügend raschem Stromlauf ist eine Verunreinigung oft kaum nachweisbar. Der Grund dafür liegt in der sog. „Selbstreinigung der Flüsse", welche Uffelmann[2] auf folgende Ursachen zurückführt:

1. Schwebende Bestandteile, organischer und unorganischer Natur, sinken bald rascher, bald langsamer zu Boden und werden dadurch aus dem Wasser abgeschieden; sie bilden den Schlamm und Schlick auf dem Boden des Flußbettes.

[1] Nach den Mitteilungen der englischen Kommission für Verhütung der Flußverunreinigung; Wolffhügel, Wasserversorgung 43. — [2] Berliner klin. Wochenschr. 1892, 423.

2. Der Zufluß reinen Wassers aus Nebenflüssen und vom Grundwasser her verdünnt die Unreinigkeiten, welche in den Fluß gelangt sind.

3. Wasserpflanzen jeder Art (auch Algen[1]) und Infusorien verzehren gelöste bezw. ungelöste organische Materie und reinigen dadurch das Wasser von ihnen.

4. Mikroorganismen des Wassers zersetzen organische Materie, führen sie in einfache Verbindungen über und reinigen auf diese Weise das Wasser.

5. Beim Fließen tritt infolge der Bewegung eine Lüftung des Wassers ein, dasselbe kommt mit immer neuen Mengen Sauerstoff in Berührung, und dieser oxydiert die organische Materie.

6. Das Sonnenlicht regt die Oxydation der organischen Materie im Wasser an und bringt Mikroben zum Absterben.

7. Es können während des Laufes gewisse unlösliche, unorganische Verbindungen (so Schwefelmetalle) entstehen und ausgefällt, oder Humussubstanzen durch Tone, Aluminiumsulfat, Aluminiumhydroxyd niedergeschlagen werden.

M. von Pettenkofer hält es für unbedenklich, sämtliche Fäkalien und Schmutzwässer einer Stadt in einen Fluß abzuleiten, wenn dessen Wassermenge mindestens das 15 fache von der Menge des Sielwassers beträgt, und seine Geschwindigkeit keine geringere ist, als die des Sielwassers.

J. König[2] hält eine 15 fache Verdünnung in den meisten Fällen nicht für ausreichend, besonders dann nicht, wenn die Stromgeschwindigkeit (welche für die Isar 1 m pro Sekunde beträgt) eine geringe ist. Die Frage der Flußverunreinigung muß örtlich und zeitlich geprüft werden.

Der deutsche Verein für öffentliche Gesundheitspflege hat auf seiner Versammlung im Jahre 1891 ausgesprochen, daß er es als notwendig erachtet, daß für jeden einzelnen Fluß das Selbstreinigungsvermögen desselben zu ermitteln sei.

Selbst wenn aber für einen Fluß nachgewiesen ist, daß nach einem bestimmten Lauf Schmutzstoffe nicht mehr nachweisbar sind, so ist doch noch nicht der Nachweis geliefert, daß auch event. pathogene Organismen nicht mehr vorhanden sind; das Wasser ist immer noch unappetitlich und als Trink- und Nutzwasser, wenigstens direkt, nicht verwendbar.

Über die chemische Zusammensetzung einiger Flußwässer siehe: Wolffhügel, Wasserversorgung. Leipzig 1882, 47.

4. **Leitungswasser.** Zu Wasserversorgungszwecken soll möglichst nur Quell- oder aus genügender Tiefe und gut filtrierendem Boden

[1] Nach O. Löw (Arch. f. Hyg. **12**, 261) besonders Euglena viridis und alle Fadenalgen. Nach von Pettenkofer (Arch. für Hyg. **12**, 269) spielt in der Isar die Alge Hydrurus eine große Rolle. Nach Uffelmann können die grünen Fadenalgen und die meisten Diatomeen nur in frischem, wenig verunreinigtem Wasser existieren. — [2] l. c. 1147.

stammendes, fließendes Grundwasser verwendet werden, da nur dieses frei von Infektionskeimen ist und eine andauernd gleichmäßige kühle und erfrischende Temperatur besitzt. Offenes Bach- oder Flußwasser (Oberflächenwasser) besitzt eine schwankende Temperatur, eine schwankende Zusammensetzung und ist stets verdächtig, Krankheitskeime zu enthalten; auch bei noch so sorgfältiger Filtration wird nie ein stets keimfreies Wasser erhalten. Rubner sagt mit Recht, es gehöre ein gewisser Mangel an Reinlichkeitssinn dazu, Flußwasser als Trinkwasser zu gebrauchen. Dort, wo sich die Verwendung von Flußwasser für Versorgungsanlagen nicht umgehen läßt, wird dasselbe vorher einer Filtration unterworfen, um es von verunreinigenden suspendierten Bestandteilen, anorganischen und organischen, zu befreien; oft wird das Wasser vor der Filtration noch durchlüftet, um gelöstes Eisenkarbonat, das beim Stehen an der Luft als Hydrat ausfällt, und das Wasser für verschiedene Zwecke unbrauchbar macht, zu entfernen.[1]

Als Filtermaterial für größere Anlagen dient rein gewaschener Sand und Kies; für kleinere Anlagen, sog. Hausfilter, werden am besten Tierkohle, Eisenschwamm, gebrannte Infusorienerde verwendet; zu verwerfen sind Apparate, welche als Filtermaterial Filzabfälle, Wolle, Torf etc. enthalten, da diese Materialien leicht in Fäulnis übergehen können. Die Filter müssen häufig gereinigt und gelüftet werden, wenn sie leistungsfähig bleiben sollen. Keimdichte Filter gibt es nicht (F. Fischer[2]).

Das Material der Leitungen soll so beschaffen sein, daß es dem Wasser weder schädliche noch unangenehme Eigenschaften erteilt, daß es weder vom Wasser, noch von äußeren Einflüssen angegriffen wird, daß es dicht und gegen inneren und äußeren Druck wiederstandsfähig ist (Wolffhügel[3]). Die Zuführung des Wassers zum Verbrauchsorte geschieht bei größeren Anlagen durch gemauerte Kanäle oder Rohrkanäle (Cement- oder Tonröhren), bei kleineren Anlagen gewöhnlich durch innen und außen asphaltierte Eisenrohre, seltener noch durch Holzrohre. Für die Anschlüsse in den Gebäuden hat das Bleirohr die meiste Verwendung gefunden, wenngleich man die Erfahrung gemacht hat, daß einige Wässer auf Bleiröhren eine lösende Wirkung ausüben. Nach M. Müller[4] hängt die Löslichkeit des Bleies in einem Wasser von der gleichzeitigen Gegenwart von Sauerstoff und Kohlensäure ab. Wasser, das nur Sauerstoff und keine Kohlensäure enthält, greift Blei nur wenig an, während durch das Hinzutreten von nur wenig Kohlensäure eine schnelle und weitgehende Korrosion erfolgt. Der stärkste Angriff erfolgt, wenn die Volumina von Kohlensäure und Sauerstoff sich verhalten wie 2 : 1; großer Überschuß an Kohlensäure schwächt die Wirkung ab, so daß ein Wasser

[1] C. Piefke, Ztschr. angew. Chem. 1890, 712; 1891, 250. — O. Kröhnke, Ztschr. angew. Chem. 1900, 1154. — [2] F. Fischer, Das Wasser, seine Verwendung etc. Berlin 1902, 436. — [3] Wasserversorgung p. 228. — [4] Journ. f. prakt. Chem. 1887. **36**, 317; Hilgers Vierteljahrsschr. 1887. **2**, 604.

mit normalem Sauerstoffgehalte und etwa $1^1/_2$ oder mehr Volumprozenten Kohlensäure nicht mehr angreift.

Versuche, die Bleiröhren im Inneren mit einem schützenden Überzuge von Schwefelblei zu versehen (durch Einwirkung von Na_2S), oder dieselben durch andere Röhren zu ersetzen (innen verzinnte Bleiröhren, Zinnröhren mit Bleimantel) hatten keinen Erfolg, im Gegenteil kam nicht selten an verletzten Stellen eine galvanische Wechselwirkung zwischen Blei und Zinn zustande, und der Bleigehalt des Wassers wurde nur noch erhöht. Schmiedeeiserne Rohre rosten und sind für die Herstellung von Hausleitungen unbequem, gußeiserne Rohre mit kleinem Durchmesser werden nicht hergestellt. Aus galvanisierten, verzinkten Eisenröhren wird bald Zink aufgenommen, Zinn- und Messingröhren sind zu teuer, Kupferrohre geben an das Wasser Kupfer ab. Aus diesen Gründen ist man bei Hausleitungen im allgemeinen auf die Verwendung von Bleiröhren angewiesen geblieben. Läßt man das im Rohre stehende Wasser vor der Entnahme zum Trinken und Kochen (besonders Morgens) stets eine Zeitlang frei abfließen, dann wird die Gefahr einer Bleivergiftung nicht leicht eintreten können.

Vergl. R. Kersting, Dingl. Journ. 1863. **169,** 183 (Wasser in Metallröhren). — E. Reichardt, Das. 1873. **210,** 301 (kupferne Leitungen). — M. Pettenkofer, Das. 1865. **175,** 283. — F. Fischer (Leitungsröhren), Das. 1876. **219,** 454. 522. — C. Heyer, Ursache u. Beseitigung des Bleiangriffes durch Leitungswasser. Dessau 1888. — G. Wolffhügel, Wasserversorgung und Bleivergiftung. Arbeiten aus d. Kaiserl. Ges.-Amte in Hilgers Vierteljahrsschr. 1887. **2,** 461. — G. Marquard, Über die hyg. Bedeutung der zur Herstellung v. Wasserleitungsröhren verwendeten Metalle. Ber. üb. d. 5. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Würzburg 1886. — A. Liebrich, Ztschr. angew. Chem. 1898, 703. — Tergast, Ztschr. f. Medizinalbeamte 1899. **12,** 165. — O. Kröhnke, Über die zerstörende Wirkung freier Kohlensäure im H_2O auf Eisen. Gesundheit 1899. **14,** 72. — H. E. Davies, Wirkung von Wasser auf Zink u. galvanisiertes Eisen. Journ. Soc. chim. Ind. 1899. **18,** 102. — Bisserié, Bull. Sciences Pharmacol 1900. **2,** 271 (Wirkung des Wassers auf Blei). — P. Carles, Journ. Pharm. Chim. 1900 [6]. **12,** 517 (Blei und Trinkwasser).

5. **Brunnenanlagen.**

a) Schacht- oder Kesselbrunnen. Dies sind etwa 1 m weite, bis in die wasserführende Schicht gegrabene, ausgemauerte Löcher, denen das Wasser mittels Pumpen, Radaufzügen oder sonstigen Hebevorrichtungen entnommen wird.

Offene Ziehbrunnen sind stets Verunreinigungen ausgesetzt; der Wind trägt Staub und Keime in den Brunnen, auf den schmutzigen Boden oder Brunnenrand gestellte Eimer kommen wieder in das Wasser, am Brunnen wird gewaschen und die Wäsche auf den Brunnenrand gelegt etc.[1]

Aber auch bei gedeckten Kesselbrunnen fehlt es meist an genügender Deckung und Schutz gegen Verunreinigung. Dazu sind dieselben vielfach mit Rücksicht auf die Bequemlichkeit des Besitzers an ganz un-

[1] Diese Art Brunnen sind möglichst durch gedeckte zu ersetzen.

geeigneten Plätzen (in schmutzigen Höfen, in der Nähe von Jauchegruben, Stallungen etc.) angelegt.

Bei der Neuanlage von Brunnen ist folgendes zu beachten:[1]

1. Brunnen sind so weit als möglich von Senkgruben, Unratsammelstätten u. dergl. anzulegen; außerdem sind die Wände solcher Behälter wasserdicht zu machen.

2. Die ganze Umgebung des Brunnens muß nivelliert sein, so daß alles auffallende Wasser und aller Schmutz durch natürliches Gefälle stets vom Brunnen weg und nie zu ihm hingeführt wird.

3. Die wasserdichte Brunnenwand muß den Erdboden etwas überragen in Form eines mindestens 15 cm hohen Brunnenkranzes *Br K* (Fig. 21).

4. Der Brunnenschacht muß auf dem Brunnenkranze durch in Zement gelegte, mit Falz zusammenstoßende Steinplatten *Pl* oder durch gußeiserne Deckel sicher abgeschlossen sein; diese Deckel müssen den Brunnenkranz mit ableitendem Gefälle überragen. Zur Ermöglichung der Zirkulation der Außenluft mit der Schachtluft müssen die Deckel Öffnungen besitzen. Damit durch diese Öffnungen aber keine Verunreinigung des Kessels erfolgen kann, muß

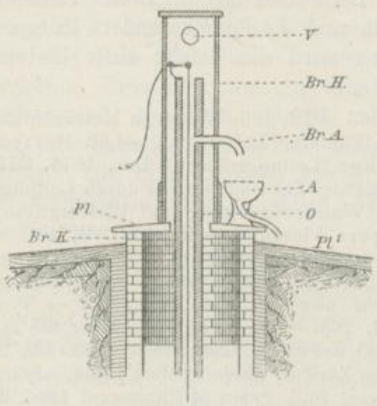

Fig. 21.

5. das Brunnen- oder Pumphaus *Br H* dicht aufgesetzt werden, dessen Innenraum mit der Außenluft durch eine mit einem Drahtgitter verschlossene Ventilationsöffnung *V* in Verbindung steht.

6. Das vom Brunnenauslaufe *Br A* abfließende Wasser muß sicher vom Brunnen weggeführt werden; das aus dem Ausgusse *A* ablaufende Wasser soll daher direkt auf den schräg abfallenden dichten Boden *Pl*[1] außerhalb des Brunnenkranzes gelangen können.

7. Der Brunnenmantel soll bis in die wasserführende Schicht hinein oder mindestens 6 m tief vom umgebenden Erdboden aus wasserdicht sein und wasserdicht an das umgebende Erdreich, das Aushubterrain, angeschlossen werden. Zu dem Zwecke wird der Brunnenmantel mit in Zement- oder Traßmörtel gelegten Bruch- oder Ziegelsteinen hergestellt, die Innenwand glatt mit Zementmörtel verputzt und der Zwischenraum zwischen dem Brunnenmantel und dem Aushubterrain mit Lehm, Ton oder Letten ausgestampft.

8. Als Eintrittsstelle für das Wasser diene nur der wasserdurchlässige Boden des Schachtes, der mit einem etwa $1^1/_2$ m dicken Filter bedeckt wird, das zu unterst aus feinerem Sand, dann aus gröberem Sand, oben aus Kies und Steinen besteht. Alle zwei Jahre ist der Brunnen zu reinigen und die am Boden angesammelte Schlammschicht zu beseitigen.

9. Die oberirdischen abführenden Kanäle sollen aus Beton, Zement oder mit Zement verbundenen Steinen bestehen, etwa unterirdisch abführende sollen wasserdicht und mit Schlammfängen und syphonartigem Abschluß versehen sein.

10. Hölzerne Pumpstöcke müssen von Zeit zu Zeit geprüft werden, ob dieselben nicht morsch und schadhaft geworden sind, ebenso das Brunnenhaus.

Siehe auch M. Gruber, Österr. Sanitätsw. 1898. **10**, 37. — Pfuhl, Das. 1898. **10**, 61. 70.

[1] Vergl. F. Hueppe, Journ. f. Gasbeleuchtung u. Wasserversorgung 1889, 15.

b) Empfehlenswerter als die vorhin besprochenen Brunnen sind die Röhren- oder sog. abessynischen Brunnen. Bei diesen geschieht das Erschließen des Grundwassers durch Eintreiben eiserner Röhren in die wasserführende Schicht. Das zuerst eingetriebene Rohr ist mit einer Stahlspitze versehen und unten durchlocht. Durch Aufschrauben weiterer Rohre kann man in größere Tiefen dringen. Schließlich wird eine Pumpe aufgeschraubt.

Bei der Untersuchung von Wasser aus neu angelegten Röhrenbrunnen ist zu beachten, daß das Wasser anfangs durch die Arbeiten bei der Herstellung des Brunnens verunreinigt sein kann. Eine Verunreinigung solcher Brunnen durch Zuflüsse von oben her ist bei genügender Tiefe (10—15 m) fast ausgeschlossen.

c) Artesische Brunnen erschließen meist tiefgelegenes, zwischen zwei undurchlässigen, muldenförmig geneigten Erdschichten eingeschlossenes Wasser. Wird die obere undurchlässige Schicht durchbohrt, so entströmt das Wasser dem Borloche infolge des auf ihm lastenden Druckes der Wassersäulen.

Chemische Untersuchung des Wassers.

Die **Probeentnahme** muß mit Sorgfalt ausgeführt werden. Die zur Aufnahme der Wasserproben bestimmten, womöglich noch nicht gebrauchten Flaschen (aus Apotheken zu beziehen) — **Krüge dürfen nicht verwendet werden** — sind vor dem Einfüllen sorgfältig durch Schütteln mit grobem Sand und wenig Wasser zu reinigen, dann mit dem zu prüfenden Wasser einige Male auszuspülen, nun erst zu füllen und mit neuen, mit dem gleichen Wasser abgewaschenen, event. mit Paraffin überzogenen — nicht abgebrühten — Korken zu verschließen. Der aus dem Flaschenhalse herausragende Teil des Stopfens wird abgeschnitten und die Flasche versiegelt. (Glasstopfen sind mit Pergamentpapier zu überbinden.) Findet die Wasserentnahme aus Pumpbrunnen statt, so muß zuvor das in dem Pumpenrohr stehende Wasser durch 5 Minuten lang dauerndes Auspumpen von etwa 100 Liter entfernt werden, erst dann sind die Flaschen zu füllen. In besonderen Fällen kann es von Wert sein, auch das zuerst ausgepumpte oder abgelaufene Wasser zur Untersuchung zu bekommen (Vermehrung des Keimgehaltes, Aufnahme von Metallen aus der Leitung). Ist aus einem Flusse, Bache, Weiher etc. Wasser zu entnehmen, so taucht man den Hals der Flasche vollständig unter, vermeide die Oberfläche, aber auch den Grund aufzuwirbeln.

Um aus größerer Tiefe Wasserproben entnehmen zu können, bedient man sich besonderer Schöpfvorrichtungen, die beim Einsenken geschlossen bleiben und erst in der gewünschten Tiefe durch besondere Vorrichtungen geöffnet werden können.

Solche Apparate sind angegeben von: R. Fresenius, Anl. z. quant. chem. Analyse. 6. Aufl. II, 189; von Esmarch, B. Fischer in Th. Weyl, Handb. der Hygiene, Bd. I S. 572; A. Bujard, Forschungsb. 1896. **3**, 132; W. Ohlmüller, Die Untersuchung des Wassers. Berlin 1896, 6; H. Röttger, Chem.-Ztg. 1900. **24**, 873; F. C. G. Müller, Ztschr. angew. Chem. 1900, 388 u. a.

Von jeder Wasserprobe sind mindestens 2 Liter (= 3 Weinflaschen) zur Untersuchung einzusenden; Korkverschlüsse sind durch Siegel zu sichern.

Jede Flasche erhält auf einer angeklebten, nicht angebundenen Etikette die genaue Bezeichnung des Inhaltes.

In dem beizufügenden Begleitschreiben sind nähere Angaben zu machen über

1. die Veranlassung zu der beantragten Untersuchung;
2. Zeit der Füllung (Datum);
3. Art der Brunnenanlage (Zieh-, Kessel-, Röhrenbrunnen, Schurflöcher; Flach- oder Tiefbrunnen, Entfernung der wasserführenden Schicht von der Erdoberfläche; Vorrichtung zur Wasserhebung, Brunnenstock aus Holz oder Eisen? und in welchem Zustande?; Deckung des Brunnenschachtes).

Fassung der Quelle, Länge der Leitung, Material der Leitungsröhren.

4. Lage des Brunnens oder der Quelle und Beschaffenheit der Umgebung (Entfernung von menschlichen Niederlassungen oder industriellen Anlagen, von Stallungen, Dunggruben, vorüberziehenden Abzugskanälen etc.
5. Aussehen, Geruch und Geschmack des Wassers bei der Entnahme, Witterungsverhältnisse bei der Entnahme und 8—14 Tage vorher (Regengüsse?), frühere Beschaffenheit des Wassers.
6. Wenn möglich über die Temperatur des Wassers und die Bodenformation, welcher das Wasser entstammt.

In der Regel soll die Probeentnahme durch sachverständige Chemiker betätigt werden, welche sich dann gleichzeitig über vorstehende Punkte unterrichten (Okularinspektion).

Die Probeentnahme für bakteriologische Untersuchungen soll stets von einem Sachverständigen vorgenommen werden. Zur Aufnahme des zu prüfenden Wassers dienen sterilisierte Glasgefäße von verschiedener Größe und Form, welche mit Wattepfropfen oder Glasstopfen verschlossen sind. Sehr praktisch sind auch zu einer Kapillare ausgezogene, sterilisierte, luftleer gemachte und dann zugeschmolzene Röhrchen von 10 bis 15 ccm Inhalt, welche unter Wasser geöffnet und nach Füllung wieder zugeschmolzen werden. (Vergl. Chem.-Ztg. 1900. **24**, 873.)

Wenn irgend möglich, sind die Kulturen an Ort und Stelle anzulegen (Petrische Schalen); ist dies nicht möglich und muß zwischen der Entnahme und der Verarbeitung längere Zeit vergehen, so sind die Proben, um einer etwaigen Veränderung in ihrer bakteriellen Beschaffenheit möglichst entgegenzuwirken, in zweckmäßiger Eisverpackung zu versenden. Die weitere Behandlung der Proben ist dem Bakteriologen zu überlassen.

Kann die chemische Untersuchung eines Wassers nicht sofort in Angriff genommen werden, so ist es ratsam, die Proben kühl und im Dunkeln aufzubewahren, um etwaige Veränderungen möglichst zu vermeiden.

Sobald als möglich sind zu bestimmen die organischen Substanzen, Salpetersäure, salpetrige Säure und Ammoniak; auch die Vorprüfung auf Geruch, Geschmack etc. ist baldmöglichst vorzunehmen.

Vorprüfung. a) Farbe und Klarheit. Man beobachtet das Wasser in ca. 70 cm langen und ca. 20 mm weiten farblosen Glasröhren, indem man von oben durch die Wasserschicht auf ein untergelegtes weißes Papier sieht.

b) Geruch. Man füllt in eine größere Kochflasche ca. 200 ccm, schüttelt stark und prüft dann den Geruch; vorteilhaft ist Erwärmen auf 40—50° C.

c) Geschmack. Prüfung der 18—20° warmen Probe.

d) Reaktion. Prüfung mit empfindlichem Lackmus- und Curcumapapier, mit Blei- und Jodkaliumstärkepapier.

Für die nun folgenden einzelnen Bestimmungen darf nur klares, event. filtriertes oder, wenn beim Filtrieren ein Kohlensäureverlust und damit Ausscheidung von Kalk- oder Magnesiakarbonat zu befürchten ist, abgehebertes Wasser benutzt werden.

Will man die suspendierten Stoffe bestimmen, so filtriert man sie durch ein bei 100° getrocknetes, gewogenes Filter von bekanntem Aschengehalte ab und wägt nach dem Trocknen bei 100°; man erhält die Totalmenge der suspendierten Stoffe. Durch Verbrennen derselben, Behandeln mit kohlensaurem Ammon, Trocknen bei 150° und nochmaliges Wägen erhält man die Mineralbestandteile, die in den Schwebestoffen enthalten waren. Die Differenz der beiden Wägungen gibt die suspendierten organischen Stoffe.

1. **Trockenrückstand** (Summe der gelösten Bestandteile). Eindampfen von 250, 500 oder 1000 ccm Wasser (bei 15° C. gemessen) in Platinschalen auf dem Wasserbade, nicht über offener Flamme. Zweistündiges Trocknen des Rückstandes bei 100° im Wassertrockenschranke bis zum konstanten Gewichte.[1]

2. **Glühverlust.** Schwaches Glühen des Trockenrückstandes. Beobachtung der hierbei auftretenden Erscheinungen: rotbraune Dämpfe von salpetriger Säure, Schwärzung von organischen Substanzen; Geruch nach verbrannten Haaren (organische Verunreinigungen tierischen Ursprunges), oder nach verbranntem Papier (organische Substanzen pflanzlichen Ursprunges). Nach dem Erkalten befeuchtet man den Rückstand mit Ammonkarbonat (um durch das Glühen entstandenen Ätzkalk wieder in Karbonat überzuführen), erhitzt 5—6 Stdn. bei 150° C. und wägt. Die Differenz im Gewichte des geglühten und nicht geglühten Rückstandes wird als „Glühverlust" bezeichnet. Falsch ist es, den Glühverlust als „organische Substanz" zu bezeichnen (Reichardt[2]).

[1] Nach den deutschen Vereinbarungen wird bei 110° im Luftbade getrocknet; jedenfalls ist im Gutachten die eingehaltene Temperatur zu bemerken. — [2] Grundlagen zur Beurteilung des Trinkwassers, 139.

Der Glührückstand des Wassers ist annähernd gleich der Härte des Wassers in französischen Graden. Französische Härtegrade × 0.56 = deutsche Grade. Siehe unter 9.

3. **Organische Substanzen.** Methode von Kubel-Tiemann: Ermittelung der Menge Kaliumpermanganat, welche durch die organischen Stoffe des Wassers reduziert wird.

Erforderliche Lösungen:

a) $^1/_{100}$ Norm.-Chamäleonlösung (0.32—0.34 g $KMnO_4$ im Liter).

b) $^1/_{100}$ Norm.-Oxalsäurelösung (0.6303 g reine kristall. Oxalsäure $C_2H_4O_2 . 2\,H_2O$ im Liter.[1]

c) Verd. Schwefelsäure (1 Vol. konz. H_2SO_4 + 3 Vol. H_2O).

Man gibt in einen ca. 500 ccm fassenden Erlenmeyerschen Kolben 100 ccm destill. Wasser, setzt 5 ccm H_2SO_4 (1 + 3) und etwa 5 ccm $^1/_{100}$ Norm.-Chamäleonlösung hinzu und kocht 10 Min. lang. Nun fügt man $^1/_{100}$ Norm.-Oxalsäurelösung zu, bis die Rotfärbung eben verschwunden ist. Die Flüssigkeit im Kolben ist nun frei von Chamäleonlösung reduzierenden Substanzen. Es folgt die Titerstellung der Chamäleonlösung: Man gibt zu der Flüssigkeit in dem Kolben einen Tropfen $KMnO_4$-Lösung, so daß erstere eben rosarot erscheint, sodann 10 ccm $^1/_{100}$ Norm.-Oxalsäurelösung und titriert nun mit Chamäleon, bis eine schwache Rotfärbung wieder eingetreten ist. Der Chamäleonverbrauch für 10 ccm Oxalsäurelösung wird für die weitere Untersuchung notiert.

Man leert nun den Kolbeninhalt aus und gibt — ohne wieder mit destilliertem Wasser auszuspülen — 100 ccm des zu prüfenden Wassers hinein, dazu 5 ccm H_2SO_4 (1 + 3) und so viel Chamäleonlösung, daß die Flüssigkeit stark rot gefärbt erscheint und diese Färbung bei dem nun folgenden Kochen nicht verschwindet. Man läßt genau 10 Min. lang sieden, setzt dann 10 ccm $\frac{100}{N}$ Oxalsäurelösung zu und titriert die wieder farblos gewordene Flüssigkeit mit $\frac{N}{100}$ Chamäleonlösung bis zur schwachen Rosafärbung.

Nun zieht man von der Gesamtzahl der bei dem Versuche hinzugesetzten ccm Chamäleonlösung die zur Oxydation von 10 ccm $^1/_{100}$ Norm.-Oxalsäurelösung erforderlichen ccm Chamäleonlösung ab und multipliziert die Differenz in ccm mit $\frac{3.16}{x}$, wenn man die Teile $KMnO_4$ $\left(\text{mit } \frac{0.8}{x}, \text{ wenn man die Teile O}\right)$ erhalten will, welche zur Oxydation

[1] Oder eine Kaliumperoxalatlösung von 0.635 g im Liter. — Oxalsäure und Kaliumpermanganat wirken bei Gegenwart von Schwefelsäure in folgendem Sinne aufeinander ein:

$$5\underbrace{\left(\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + 2\,H_2O\right)}_{630} + 2\,\underbrace{KMnO_4}_{316} + 4\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 2\,KHSO_4 + 10\,CO_2 + 18\,H_2O$$

630 T. Oxalsäure zersetzen 316 T. Kaliumpermanganat.

der in 100 000 T. Wasser vorhandenen organischen Substanzen verbraucht worden sind. x bezeichnet die ccm Chamäleonlösung, welche 10 ccm $\frac{N}{100}$ Oxalsäurelösung entsprechen.

Die Schwefelsäure enthält manchmal reduzierende Substanzen; dieselbe ist daher vor ihrer Verwendung in dieser Richtung zu prüfen, event. mit $KMnO_4$ bis zur schwachen Rosafärbung zu versetzen. — Eisenoxydul, salpetrige Säure, Schwefelwasserstoff reduzieren gleichfalls Chamäleonlösung; für jeden gefundenen Teil N_2O_3 zieht man 1.66 T. $KMnO_4$ ab.

Zur Entfernung von Eisenoxydul und Schwefelwasserstoff dampft man das Wasser schnell auf $^2/_3$ seines Volumens ein, ersetzt das verdampfte Wasser durch destilliertes und verfährt wie gewöhnlich. (Das destillierte Wasser ist selten frei von organischen Substanzen!).

Es sei noch darauf hingewiesen, daß ein bestimmtes Verhältnis zwischen der verbrauchten Menge Kaliumpermanganat und der Menge der im Wasser vorhandenen organischen Substanz nicht besteht, da gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen organischen Verbindungen je nach ihrem Charakter und ihrer Herkunft zu ihrer Mineralisierung auch verschiedene Mengen von Sauerstoff, somit auch von Kaliumpermanganat benötigen. Immer aber wird ein stark verunreinigtes Wasser auch stark reduzierend auf Kaliumpermanganat wirken.

Siehe noch E. Ruppin, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 676; Duyk, Annal. chim. analyt. 1901. **6**, 121; N. Schmidt, Wratsch 1901; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. **5**, 134 (Einfluß des Chlorgehaltes auf die Bestimmung der organischen Substanzen).

Über die **Bestimmung des organischen Kohlenstoffes** im Wasser siehe J. König, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 193.

4. **Chlor.** Zum qualitativen Nachweise von Chloriden säuert man etwa 10 ccm Wasser mit chlorfreier Salpetersäure an (um die Fällung von kohlensauren und phosphorsauren Salzen zu verhindern) und versetzt mit einigen Tropfen Silbernitrat. $AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$. Chlorsilber ist in Ammoniak löslich.

Zur quantitativen Bestimmung werden nach Mohr 50 ccm des zu prüfenden Wassers im Becherglase mit 2—3 Tropfen neutralem Kaliumchromat (kalt gesättigte Lösung) versetzt und mit $^1/_{10}$ Norm.-Silberlösung (17 g $AgNO_3$ in 1 Liter[1]) in bekannter Weise titriert.

$$1 \text{ ccm } {}^1/_{10} \text{ Norm.-}AgNO_3 = 0.003545 \text{ Cl} = 0.00585 \text{ NaCl};$$
$$\text{Cl} \times 1.65 = \text{NaCl}.$$

Reagiert das Wasser sauer oder alkalisch, oder enthält es viel organische, Silberlösung reduzierende Stoffe, so ist die gewichtsanalytische Methode der Chlorbestimmung anzuwenden (Fresenius, quant. Analyse § 140 I. a).

Sauer reagierendes Wasser wird mit chlorfreier Natronlauge schwach alkalisch, dann mit Salpetersäure sauer gemacht, alkalisch reagierendes

[1] Die $^1/_{10}$ N.-$AgNO_3$-Lösung wird mit $^1/_{10}$ N.-NaCl-Lösung (5.85 g NaCl im Liter) kontrolliert.

Wasser wird mit Salpetersäure angesäuert und dann mit Silberlösung gefällt. Die organischen Substanzen kann man entfernen, indem man das alkalisch gemachte erhitzte Wasser mit Chamäleon bis zur Rosafärbung versetzt, die abgeschiedenen Manganoxydverbindungen abfiltriert, und nun erst mit Salpetersäure ansäuert und mit Silberlösung fällt.

$$\underset{143.38}{AgCl} \times 0.2472 = \underset{35.45}{Cl}.$$

Die Chlorbestimmung nach Mohr liefert etwas zu hohe Zahlen. Vergl. E. Sell, Arb. aus dem Kaiserl. Ges.-Amte **1**, 360. — L. W. Winkler, Ztschr. anal. Chem. 1901. **40**, 596 (Korrektur).

5. **Salpetersäure.** Der qualitative Nachweis der Salpetersäure kann durch nachstehende Reaktionen geführt werden:

a) Brucin-Reaktion: Man fügt zu 1 ccm des zu prüfenden Wassers in einer Porzellanschale einige Körnchen Brucin und dann 1 ccm reine konz. Schwefelsäure (Rotfärbung).

Brucin wirkt nur auf Salpetersäure, nicht auf salpetrige Säure (G. Lunge und Lwoff, Ztschr. angew. Chem. 1894, 347.

b) Diphenylamin-Reaktion: Zu 1 ccm des zu prüfenden Wassers werden in einer Porzellanschale einige Körnchen Diphenylamin und dann 1 ccm reine konz. Schwefelsäure gegeben (Blaufärbung).

Diese Methode ist nur bei Abwesenheit von salpetriger Säure brauchbar.

Quantitative Bestimmung: a) Methode von Schulze-Tiemann. Prinzip der Methode: Zersetzung der Nitrate mittels Salzsäure und Eisenchlorür; gasvolumetrische Bestimmung des entstandenen Stickoxyds.

$$2KNO_3 + 8HCl + 6FeCl_2 = 2KCl + 6FeCl_3 + 4H_2O + 2NO.$$

Siehe Walter-Gärtner, Die Untersuchung und Beurteilung der Wässer, 1895, 154.

b) Bequemer und ebenso sicher ist die Methode von K. Ulsch[1]: 1—2 Liter Wasser werden auf 25—30 ccm eingedampft und in einen $^1/_2$ Liter-Rundkolben (Kjeldahls Zersetzungskolben) gespült; hierzu setzt man 10 ccm verd. Schwefelsäure (1 Vol. konz. H_2SO_4 + 2 Vol. H_2O; spez. Gew. 1.35) und 5 g des käuflichen Ferrum hydrogenio reductum. In den Hals des Kolbens hängt man, um Verluste zu vermeiden, eine birnenförmige Glaskugel oder verschließt den Kolben mit dem von Ulsch (Ztschr. analyt. Chem. 1891. **30**, 179) vorgeschlagenen Apparate. Man erwärmt vorsichtig mit sehr kleiner Flamme und steigert die Hitze erst, wenn die anfangs stürmische Gasentwicklung nachgelassen hat, so daß die Flüssigkeit ins Sieden gerät; nach etwa $^1/_2$ Minute langem Sieden ist die Reduktion beendet. Man verdünnt mit 75—100 ccm Wasser, übersättigt mit 25—30 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1.25 und destilliert das gebildete Ammoniak in eine abgemessene Menge $^1/_{10}$ Norm.-Schwefelsäure über. Durch Zurücktitrieren der überschüssig vorgelegten

[1] Chem. Ctrlbl. 1889. **2**, 926; J. König, Die menschlichen Nahrungs- und Genußmittel 1893. II, 1179.

Schwefelsäure — als Indikator wird Methylorange verwendet — erfährt man die Menge Säure, welche zur Sättigung des aus der Salpetersäure gebildeten Ammoniaks nötig war, und daraus den Gehalt des Wassers an Salpetersäure:

$$1 \text{ ccm } {}^{1}/_{10} \text{ Normalsäure} = 0.006305 \text{ g } HNO_3$$
$$= 0.005404 \text{ g } N_2O_5.$$

Schwefelsäure wie Natronlauge müssen selbstverständlich salpetersäurefrei sein (blinder Versuch).

c) Indigo-Methode von J. Mayrhofer. Modifizierte Marxsche Methode. (Hilger, Vereinb. p. 248.) Zur Ausführung ist eine Indigokarminlösung erforderlich, welche so gestellt sein muß, daß 5 ccm derselben 5 ccm einer Kaliumnitratlösung (0.0962 g KNO_3 im Liter), die mit 5 ccm chemisch reiner konz. Schwefelsäure versetzt sind, eben dauernd blaugrün färben.

Die Titration wird am besten in kleinen Glaskölbchen von 25 bis 30 ccm Inhalt in der Weise vorgenommen, daß man zu 5 ccm reiner konz. Schwefelsäure 5 ccm des zu prüfenden Wassers hinzufügt und dann möglichst schnell in raschem, aber doch noch tropfenweisem Strahl die Indigolösung aus einer Gay-Lussacschen Bürette unter stetem Umschütteln zufließen läßt. Es ist Sorge zu tragen, daß ein momentaner Überschuß der Indigolösung vermieden wird, weil sonst zu niedrige Resultate erhalten werden.

Werden für 5 ccm Wasser mehr als 6 ccm Indigolösung verbraucht, so muß eine Verdünnung des Wassers mit destilliertem Wasser vorgenommen werden.

Tabelle zur Berechnung:[1]

Verbr. ccm Indigo	T. HNO_3 in 100 000	T. N_2O_5 in 100 000	Verbr. ccm Indigo	T. HNO_3 in 100 000	T. N_2O_5 in 100 000	Verbr. ccm Indigo	T. HNO_3 in 100 000	T. N_2O_5 in 100 000
0.1	0.30	0.26	1.7	1.80	1.54	3.3	3.57	3.06
0.2	0.40	0.34	1.8	1.90	1.63	3.4	3.72	3.19
0.3	0.50	0.43	1.9	2.00	1.71	3.5	3.86	3.31
0.4	0.58	0.50	2.0	2.10	1.80	3.6	4.00	3.43
0.5	0.67	0.57	2.1	2.20	1.88	3.7	4.14	3.55
0.6	0.75	0.64	2.2	2.30	1.97	3.8	4.29	3.68
0.7	0.83	0.71	2.3	2.40	2.05	3.9	4.43	3.80
0.8	0.92	0.79	2.4	2.50	2.14	4.0	4.6	3.9
0.9	1.00	0.86	2.5	2.60	2.22	4.1	4.7	4.0
1.0	1.10	0.94	2.6	2.70	2.31	4.2	4.9	4.2
1.1	1.20	1.03	2.7	2.80	2.40	4.3	5.0	4.3
1.2	1.30	1.11	2.8	2.90	2.48	4.4	5.1	4.4
1.3	1.40	1.20	2.9	3.00	2.57	4.5	5.3	4.5
1.4	1.50	1.28	3.0	3.14	2.69	4.6	5.4	4.6
1.5	1.60	1.37	3.1	3.29	2.82	4.7	5.6	4.8
1.6	1.70	1.46	3.2	3.43	2.94	4.8	5.7	4.9

[1] L. Medicus, Praktikum für Pharmazeuten 1903, 106.

Verbr. ccm Indigo	T. HNO_3 in 100 000	T. N_2O_5 in 100 000	Verbr. ccm Indigo	T. HNO_3 in 100 000	T. N_2O_5 in 100 000	Verbr. ccm Indigo	T. HNO_3 in 100 000	T. N_2O_5 in 100 000
4.9	5.9	5.0	6.0	8.6	7.4	7.0	11.2	9.6
5.0	6.0	5.1	6.1	8.8	7.6	7.1	11.5	9.8
5.1	6.2	5.4	6.2	9.1	7.8	7.2	11.7	10.1
5.2	6.5	5.6	6.3	9.4	8.1	7.3	12.0	10.3
5.3	6.7	5.8	6.4	9.6	8.3	7.4	12.4	10.6
5.4	7.0	6.0	6.5	9.9	8.5	7.5	12.8	11.0
5.5	7.3	6.3	6.6	10.2	8.7	7.6	13.2	11.3
5.6	7.5	6.5	6.7	10.4	8.9	7.7	13.6	11.6
5.7	7.8	6.7	6.8	10.7	9.2	7.8	14.0	12.0
5.8	8.0	6.9	6.9	10.9	9.4	7.9	14.4	12.3
5.9	8.3	7.2						

Siehe noch: N. Kostjamin, Wratsch 1900; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901. **4**, 224.

6. **Salpetrige Säure.** Qualitativer Nachweis:

a) Man gibt zu etwa 50 ccm Wasser in einem Reagenzrohre fünf Tropfen konz. Schwefelsäure und ca. $^1/_2$ ccm einer farblosen Lösung von schwefelsaurem Metaphenylendiamin (5 g Metaphenylendiamin [Metadiamidobenzol] mit verd. Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und auf 1 Liter aufgefüllt) — gelbbraune bis rötliche Färbung (Triamidoazobenzol) bei Gegenwart von salpetriger Säure (Gries[1]).

Die salpetrige Säure führt das Metaphenylendiamin in Diazoniumsulfat über, das sich dann mit einem weiteren Molekül Metaphenylendiamin zu Triamidoazobenzol verbindet.

$$NH_2.C_6H_4.NH_2 + H_2SO_4 + HNO_3 = NH_2.C_6H_4.N_2.HSO_4 + 2\,H_2O$$
$$NH_2.C_6H_4.N_2.HSO_4 + C_6H_4(NH_2)_2 = NH_2.C_6H_4.N_2.C_6H_3(NH_2)_2 + H_2SO_4.$$

b) Man gibt zu 50 ccm Wasser 1 ccm frisch bereiteter Stärkelösung, einige Körnchen Jodkalium und 1 ccm Schwefelsäure (1 + 3). — Das durch salpetrige Säure in Freiheit gesetzte Jod färbt die Stärke blau. Tritt die Blaufärbung nicht innerhalb 5 Minuten auf, so ist salpetrige Säure nicht vorhanden; später eintretende Färbung kann durch Bakterien hervorgerufen sein.

$$2\,NO_2H + 2\,JH = 2\,NO + J_2 + H_2O.$$

Bei der letzten Methode ist zu berücksichtigen, daß auch Eisenoxydverbindungen und organische Substanzen eine Zersetzung der Jodkalistärke bedingen können; deshalb ist es ratsam, jene Substanzen zuvor durch Fällung mit etwas Natriumkarbonat und Natriumhydrat zu entfernen (siehe bei Ammoniak); auf die erstere Reaktion sind Ferrisalze und organische Substanzen so lange ohne Einfluß, als sie nicht eine Färbung des Wassers verursachen; in diesem Falle muß auch hier eine Fällung vorangehen.

Siehe noch E. Riegler, Ztschr. anal. Chem. 1896. **35**, 677; 1897. **36**, 377.

[1] Berl. Ber. 1878. **11**, 624.

Quantitative Bestimmung: a) Kolorimetrische Bestimmung, gegründet auf die durch salpetrige Säure bewirkte Färbung einer Jodkalistärkelösung (Trommsdorff[1]), oder einer Lösung von Metaphenylendiamin (Preusse u. Tiemann[2]).

Erforderliche Lösungen: 1. Normallösung von salpetriger Säure: 0.4048 g salpetrigsaures Silber (Vermischen von heißen konz. Lösungen von salpetersaurem Silber und salpetrigsaurem Kali, Auswaschen des Niederschlages, Umkristallisieren aus heißem Wasser) werden in ausgekochtem Wasser gelöst, 1 g Kochsalz zugesetzt und auf 1 Liter aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 100 ccm auf 1 Liter verdünnt; 1 ccm hiervon = 0.01 mg N_2O_3.

Statt vorstehender Lösung kann man auch eine Lösung des käuflichen reinen Natriumnitrits verwenden, das zur Zeit genügend rein im Handel ist. Man löst 1.815 g $NaNO_2$ in 1 Liter dest. Wassers, 1 ccm dieser Lösung entspricht 1 mg N_2O_3. Von dieser stärkeren, vor Tageslicht geschützt aufzubewahrenden Lösung verdünnt man jedesmal vor dem Gebrauche 10 ccm auf 1 Liter, wodurch man eine Lösung erhält, von der 1 ccm = 0.01 mg N_2O_3 entspricht.

2. Jodkalistärkelösung; man hält sich eine lösliche Stärke vorrätig, löst davon in Wasser und gibt einige Körnchen Jodkali zu.

Über Bereitung löslicher Stärke siehe S. 209; ferner Reinhardt, Ztschr. f. analyt. Chem. 1886. **25**, 37.

Für die Ausführung der Bestimmung füllt man in einige gleich hohe und weite Zylinder von farblosem Glase je 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 ccm obiger Nitritlösung und füllt mit destilliertem (nitritfreiem[3]) Wasser auf 100 ccm auf. Neben diese stellt man auf eine Unterlage von weißem Papier ebensolche Zylinder mit je 100 ccm der zu prüfenden, mit Natriumkarbonat und Natriumhydrat gefällten Wasserproben. Dann gibt man in jeden Zylinder 2 ccm Jodkalistärkelösung und 1 ccm Schwefelsäure (1 + 3). Die innerhalb 5 Min. auftretenden Blaufärbungen werden verglichen mit den Färbungen, welche in jenen Gläsern entstanden sind, die bekannte Nitritmengen enthalten.

Manchmal ist es nötig, das zu prüfende Wasser zu verdünnen, d. h. 10, 20, 30 ccm des fraglichen Wassers mit nitritfreiem Wasser auf 100 ccm aufzufüllen, um für die Beobachtung passende Farbentöne zu erhalten.

Verwendet man statt der Jodkalistärkelösung Metaphenylendiaminlösung (je 1 ccm obiger Lösung und 1 ccm H_2SO_4 [1 + 3]), so tritt die Färbung erst nach 20 Minuten auf; sie hält sich bei verschlossenen Zylindern 24 Stunden.

Bei den kolorimetrischen Bestimmungen kann man sich auch des Kolorimeters von J. König bedienen. Chem.-Ztg. 1897. **21**, 599.

b) Liegen farblose, wenig organische Stoffe enthaltende, nitritreiche Wässer vor, so kann man die salpetrige Säure nach Feldhaus-Kubel[4]

[1] Ztschr. anal. Chem. 1869. **8**, 358; 1870. **11**, 168. — [2] Berl. Ber. 1878. **11**, 627. — [3] Oft ist gewöhnliches Leitungswasser besser als das destillierte. — [4] Feldhaus, Ztschr. anal. Chem. 1862. **1**, 426; Kubel, Journ. f. prakt. Chem. **102**, 229.

mit $^1/_{100}$ N.-Chamäleonlösung titrieren. Erforderlich sind hierzu: $^1/_{100}$ N.-Chamäleonlösung (0.32—0.34 g im Liter, Einstellung auf $^1/_{100}$ N.-Oxalsäurelösung) und $^1/_{100}$ N.-Eisenammonsulfatlösung (3.92 g im Liter).

100 ccm Wasser werden mit überschüssiger titrierter Chamäleonlösung (5, 10 etc. ccm) und mit 5 ccm H_2SO_4 (1 + 3) versetzt; der Überschuß an Chamäleon wird sofort durch Zusatz einer der zugegebenen Chamäleonlösung entsprechenden Menge von $^1/_{100}$ N.-Eisenammonsulfatlösung zersetzt, und nun titriert man mit Chamäleonlösung bis zu eben eintretender Rotfärbung zurück. — Die Temperatur der Flüssigkeit liege zwischen 15 und 20° C. — Zieht man von der Gesamtmenge der verbrauchten ccm Chamäleonlösung, die zur Oxydation der hinzugesetzten Eisenammonsulfatlösung erforderlichen ccm dieser Lösung ab und multipliziert die Differenz der ccm mit 0.19, so erhält man die in 100 ccm Wasser enthaltenen Milligramme salpetriger Säure.

Siehe noch H. Mennicke, Ztschr. angew. Chem. 1900. 711; hier weitere Literatur.

7. **Ammoniak.** Dasselbe wird qualitativ mittels des sog. Nesslerschen Reagenses (alkalischer Quecksilberkaliumjodidlösung) nachgewiesen, nach vorgegangener Ausfällung der Kalk- und Magnesiaverbindungen.[1]

Enthält ein Wasser Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkali, so kann die Reaktion mit Nesslers Reagens auch durch Schwefelquecksilber bedingt sein; in diesem Falle verschwindet die Färbung nach dem Ansäuern nicht; die durch Ammoniak bewirkte Färbung verschwindet nach dem Ansäuern.

Behufs quantitativer Bestimmung wird (nach Frankland und Armstrong[2]) die in einem Wasser mit Nesslers Reagens entstandene Färbung mit einer Salmiaklösung von bekanntem Gehalt, die ebenfalls mit obigem Reagens versetzt ist, unter gleichen Versuchsbedingungen verglichen.

Hierzu sind erforderlich:

a) Ammonchloridlösung: 3.1359 g bei 100° getrocknetes Ammonchlorid zu 1 Liter Wasser gelöst; 1 ccm = 1 mg NH_3.[3]

b) Nesslers Reagens: 50 g Jodkalium werden in ca. 50 ccm heißem destilliertem Wasser gelöst und mit einer konz. heißen Sublimat-(Quecksilberchlorid-)lösung versetzt, bis der dadurch gebildete rote Niederschlag aufhört, sich wieder zu lösen (20—25 g $HgCl_2$ sind hierzu erforderlich). Man filtriert, vermischt mit einer Auflösung von 150 g Kalihydrat in 300 ccm Wasser, verdünnt auf 1 Liter, fügt noch 5 ccm $HgCl_2$-Lösung hinzu, läßt den Niederschlag sich absetzen und dekantiert. (In wohlverschlossenen Flaschen aufzubewahren.)

c) Sodalösung: 1 T. reine krist. Soda in 3 T. dest. Wassers gelöst und auf $^2/_3$ Vol. eingekocht.

---

[1] Vergl. Salzer, Ztschr. analyt. Chem. 1881. **20**, 225. — [2] Chem. News **17**, 247; Ztschr. analyt. Chemie 1868. **7**, 479 und 1869. **8**, 356. — [3] Denn

$$53.53 : 17.07 = x : 1; \quad x = 3.1359.$$
$$NH_4Cl \quad NH_3$$

d) Natriumhydratlösung: 1 T. reines NaOH in 3 T. dest. Wassers gelöst und auf $^2/_3$ Vol. eingekocht.

e) Ammoniakfreies dest. Wasser zum Verdünnen. Man kann auch ammoniakfreies mit Natriumhydrat-Karbonatlösung ausgefälltes Leitungswasser benutzen.

300 ccm Wasser werden mit 2 ccm obiger Sodalösung und 1 ccm obiger Natriumhydratlösung ausgefällt; von der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit werden 100 ccm in einen engen hohen Zylinder von farblosem Glase abgehebert oder pipettiert, mit 1 ccm Nesslers Reagens versetzt und die etwa entstandene Färbung mit den Färbungen verglichen, welche in vier Zylindern entstanden ist, in die 100 ccm destilliertes Wasser, 1 ccm Nesslers Reagens und je 0.25, 0.5, 0.75, 1.0 ccm einer Salmiaklösung gegeben wurde, von der 1 ccm = 0.05 mg NH_3 = 0.05 g NH_3 in 100 000 T. anzeigt. Zur Herstellung letzterer Lösung werden 5 ccm obiger Salmiaklösung (a) auf 100 ccm verdünnt.

Behufs exakter Bestimmung des Ammoniaks bezw. bei Gegenwart größerer Mengen von Ammoniak werden 1—2 Liter Wasser (die durch Filtration von suspendierter organischer N-haltiger Substanz befreit sind) unter Zusatz von Kalihydrat oder besser Kalkmilch mit vorgelegtem Kühler destilliert, das Destillat in titrierter Schwefelsäure aufgefangen und letztere zurücktitriert, — oder es wird Salzsäure vorgelegt und das Ammoniak als Platinsalmiak bestimmt.

Zur Bestimmung des sog. Albuminoid-Ammoniaks, d. h. des Ammoniaks leicht zersetzlicher organischer Stickstoffverbindungen versetzt man den Rückstand der Destillation mit Kalkmilch (Bestimmung des fertig gebildeten Ammoniaks) mit etwa 100 ccm einer Lösung, die 200 g Kalihydrat und 8 g Kaliumpermanganat im Liter enthält, destilliert das aus den stickstoffhaltigen Substanzen neu gebildete Ammoniak ab und bestimmt es wie oben.

Siehe noch L. W. Winkler, Chem.-Ztg. 1899. **23**, 454. 541.

8. **Eisenoxyd und Tonerde, Kalk, Magnesia.** Der Trockenrückstand (von 1.) wird mit verd. Salzsäure aufgenommen event. filtriert, nach Zusatz einiger Körnchen chlorsauren Kalis gekocht und dann Eisen und Tonerde mit wenig Ammoniak gefällt, filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet, geglüht und als Eisenoxyd + Tonerde ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$) gewogen. (Event. Trennung nach den Regeln der quantitativen Analyse unter Berücksichtigung etwa vorhandener Phosphorsäure.)

Das Filtrat wird zum Kochen erhitzt und aus demselben nach Zusatz von noch etwas Ammoniak mit oxalsaurem Ammon der Kalk als oxalsaurer Kalk gefällt. Absitzen lassen, Filtrieren etc., Wägen als Calciumoxyd oder Karbonat.

$$\underset{100}{CaCO_3} \times 0.56 = \underset{56}{CaO}.$$

Aus dem Filtrate vom oxalsauren Kalk wird mit Ammoniak und phosphorsaurem Natrium die Magnesia als phosphorsaure Ammonmagnesia gefällt. Abfiltrieren des Niederschlages nach 3—4 Stunden, Auswaschen mit verdünntem Ammoniak (1 + 3). Glühen und Wiegen als pyrophosphorsaure Magnesia.

$$\underset{222.72}{Mg_2P_2O_7} \times 0.3624 = \underset{80.72}{[MgO]_2}.$$

Bei Vernachlässigung des Eisens und der Tonerde engt man etwa 250 bis 500 ccm mit Essigsäure angesäuertes Wasser im Becherglase auf dem Wasserbade ein, filtriert event. entstandene Ausscheidungen ab und fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammon.

$$Ca(C_2H_3O_2)_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2H_4 + 2NH_4C_2H_3O_2$$
$$Mg(C_2H_3O_2)_2 + Na_2HPO_4 + NH_3 = 2NaC_2H_3O_2 + MgNH_4PO_4.$$

Geringe Mengen von Eisen werden kolorimetrisch bestimmt.

Ein bestimmtes Volumen des Wassers (200—500 bezw. 1000 ccm) oder besser der ganze Inhalt einer Flasche (welche man, um auch das event. aus $Fe(CO_3H)_2$ abgeschiedene $Fe_2(OH)_6$ zu gewinnen, mit eisenfreier verdünnter Salzsäure ausspült), wird mit einigen Körnchen chlorsauren Kalis und 1 ccm konzentrierter, eisenfreier Salzsäure in einer reinen Porzellanschale eingeengt, bis das Chlor verschwunden ist, und auf ein bestimmtes Volumen (50 oder 100 ccm) aufgefüllt.

Bei geringem Eisengehalte wird die ganze Flüssigkeit, bei größerem ein bestimmter Teil derselben zur kolorimetrischen Prüfung verwendet.

Als Vergleichsflüssigkeit dient eine Lösung von Eisenalaun [$Fe(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$], die in 1 ccm 0.1 mg Eisen (Fe) enthält, d. h. eine Lösung von 0.898 g des zwischen Fließpapier von hygroskopischem Wasser befreiten Salzes unter Zusatz von etwas HCl zu 1 Liter.

Von dieser Vergleichsflüssigkeit füllt man 1, 2, 3, 4 ccm in gleichweite Zylinder zu 50 ccm auf und setzt zu diesen, sowie zu der zu prüfenden, wie oben zubereiteten Wasserprobe je 5 ccm frisch bereiteter 5 proz. Rhodanammonlösung (oder je 1 ccm einer blassen, frisch bereiteten Lösung von Ferrocyankalium) und je 0.5 ccm konz. HCl.

Erheblichere Mengen von Eisen kann man auch maßanalytisch mit Kaliumpermanganat bestimmen.

$$\underset{111.8}{Fe_2} \times 1.429 = \underset{159.8}{Fe_2O_3}$$
$$\underset{55.9}{Fe} \times 1.208 = \underset{71.9}{FeO}$$

Siehe auch G. Lunge, Ztschr. angew. Chem. 1896, 3. — A. Seyda, Chem.-Ztg. 1898. **22**, 1085.

9. **Härte.** Unter „deutschen Härtegraden“[1] versteht man die Teile Calciumoxyd in 100 000 T. Wasser, wobei die vorhandene Magnesia in äquivalenter Menge Kalk in Rechnung gebracht wird. $MgO \times 1.4 = CaO$.

Die Gesamthärte ist bedingt durch sämtliche im Wasser vorhandenen Salze des Kalkes und der Magnesia.

Unter vorübergehender (temporärer) Härte versteht man den Anteil der Gesamthärte, welcher durch die kohlensauren Salze des Wassers bedingt ist.

[1] Ein französischer Härtegrad (Teile $CaCO_3$ in 100000 T. H_2O) = 0.4, ein englischer (Teile $CaCO_3$ in 70000 T. H_2O; 1 grain in 1 gallon) = 0.57 deutschen Graden.

Man bestimmt dieselbe, indem man ein bestimmtes Quantum Wasser unter Ersatz des verdunstenden durch destilliertes (sonst event. Gipsausscheidung) $^1/_2$ Stunde lang im Sieden erhält (Austreiben der die Monokarbonate als Bikarbonate in Lösung haltenden Kohlensäure; Fällung der neutralen Karbonate — $Ca(CO_2OH)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$). Den Niederschlag filtriert man ab, wäscht ihn aus, löst ihn dann in verd. Salzsäure und bestimmt in der Lösung Kalk und Magnesia.

Man macht keinen großen Fehler, wenn man den Niederschlag direkt trocknet, glüht und als CaO wägt.

Die vorübergehende Härte kann auch ermittelt werden durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure und Methylorange als Indikator (Bestimmung der festgebundenen Kohlensäure). 1 ccm $^1/_{10}$ N.-SO_3 entspricht 0.0028 g CaO bezw. MgO, die als Bikarbonat vorhanden waren.

Als „bleibende permanente Härte“ bezeichnet man die Kalk- bezw. Magnesiasalze, welche nach $^1/_2$ stündigem Kochen des Wassers noch in Lösung bleiben (Sulfate, Chloride, Nitrate). Differenz der Gesamthärte und der vorübergehenden Härte.

Es ist zu beachten, daß $CaCO_3$ auch in CO_2-freiem Wasser nicht völlig unlöslich ist; in 100 ccm Wasser bleiben 3.5 mg $CaCO_3$ gelöst, welche die bleibende Härte fälschlich um zwei deutsche Grade erhöhen.

Die bleibende Härte ist auch gleich 2 + (70 × gefundene SO_3 im Liter).

Über Weichmachen von hartem Wasser siehe J. König, Die Verunreinigung der Gewässer. Berlin 1899, 205.

10. **Kieselsäure, Schwefelsäure, Kali, Natron.** Etwa 2 Liter Wasser (unter Umständen auch noch mehr) werden unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Abscheidung der Kieselsäure nochmals mit Salzsäure befeuchtet und eingetrocknet (Sand- oder Luftbad), dann mit wenig Salzsäure und Wasser behandelt und die ungelöst gebliebene Kieselsäure abfiltriert. Wegen der Schwerlöslichkeit des Calciumsulfates ist der Rückstand wiederholt mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser auszuwaschen. — Der Rückstand wird schließlich getrocknet, geglüht und als SiO_2 gewogen.

Wurde bei Gegenwart größerer Mengen von Nitraten oder von Eisen in einer Platinschale gearbeitet, so kann etwas Platin in Lösung gehen und der abgeschiedenen Kieselsäure durch Reduktionsvorgänge Platin beigemengt sein. In diesem Falle wird die Kieselsäure, nachdem sie gewogen, mit Flußsäure und Schwefelsäure verflüchtigt und der event. verbleibende Rückstand gewogen. In der Regel ist derselbe zu unbedeutend, um eine Korrektur notwendig zu machen.

Beim Arbeiten in Porzellanschalen haftet die Kieselsäure zum Teil sehr fest an der Schalenwand. Man löst diese anhaftende Kieselsäure in wenig heißer, verdünnter, reiner Kalilauge und scheidet sie aus der alkalischen Lösung durch Eindampfen mit Salzsäure in einer Platinschale ab.

Das Filtrat von der Kieselsäure erhitzt man und fällt aus demselben die Schwefelsäure mittels Chlorbaryum. Abfiltrieren des schwefelsauren Baryts, Trocknen, Glühen und Wiegen.

$$\underset{233.46}{BaSO_4} \times 0.343 \text{ (genau } 0.3429) = \underset{80.06}{SO_3}$$

$SO_3 \times 1.7 = CaSO_4$; $SO_3 \times 0.7$ = das zur Bildung von $CaSO_4$ erforderte CaO.

Bestimmung der Alkalien. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrierte Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung unter Zusatz von reiner, in geringem Überschusse zugesetzter alkalifreier Kalkmilch oder einer konzentrierten Lösung von Barythydrat gekocht (Fällung des Baryts und der Magnesia). Man filtriert, fällt das Filtrat mit Ammoniak und kohlensaurem Ammon unter Zusatz von etwas oxalsaurem Ammon, läßt den Niederschlag (Kalk und noch vorhandene Magnesia) absitzen, filtriert und verdampft das Filtrat zur Trockne. Der Rückstand wird zur Verjagung der Ammonsalze gelinde geglüht, der meist etwas geschwärzte Glührückstand mit wenig Wasser aufgenommen und die Abscheidung von immer noch in geringer Menge vorhandener Magnesia in gleicher Weise, aber nur mit geringen Mengen Reagentien wiederholt. Nach abermaligem Filtrieren, Eindampfen des Filtrates unter Zusatz von etwas Salzsäure und Verjagen der Ammonsalze wiegt man die zurückbleibenden Alkalichlormetalle.

Die Trennung des Kaliums vom Natrium kann nun in zweifacher Weise geschehen.

a) Direkte Bestimmung. Man löst die Chlormetalle in wenig Wasser, fügt Platinchlorid zu und verdampft in einer Porzellanschale bis fast zur Trockne. Nach dem Erkalten der breiigen Kristallmasse behandelt man mit 80 proz. Alkohol und filtriert das ungelöst bleibende Kaliumplatinchlorid durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit Alkohol, schließlich mit Äther aus, trocknet bei 100° und wiegt.

Einfacher ist es, das abfiltrierte, gewaschene Kaliumplatinchlorid nach dem Trocknen (Verdunsten des Alkoholäthers) in heißem Wasser zu lösen, die Lösung in gewogener Platinschale einzudampfen, zu trocknen und zu wiegen.

Die gefundene Menge Kaliumplatinchlorid wird auf Chlorkalium umgerechnet.

$$\underset{485.8}{PtCl_4 . 2\,KCl} \times 0.30557 = \underset{149.2}{[KCl]_2}$$

Die berechnete Menge Chlorkalium zieht man von der Gesamtmenge der Chloralkalien ab; die Differenz ist Chlornatrium.

Chlorkalium und Chlornatrium werden dann noch auf Kalium- und Natriumoxyd umgerechnet.

$$\underset{149.2}{[KCl]_2} \times 0.6320 = \underset{94.30}{K_2O}; \quad \underset{117}{[NaCl]_2} \times 0.5307 = \underset{62.1}{Na_2O}.$$

In dem Filtrate vom Kaliumplatinchlorid wird nach Verjagen des Alkohols durch Erwärmen, und Reduktion des Platinchlorids durch Wasserstoff nach dem Abfiltrieren des Platins auf Magnesia geprüft.

b) Indirekte Bestimmung. Wägung der Chloralkalien und Bestimmung des in diesen enthaltenen Chlors. Berechnung nach folgenden Formeln:

$$K = \frac{(S - A)\,1.54 - A}{0.63} \qquad Na = \frac{A - (S - A)\,0.91}{0.63}$$

S = Summe der Chlormetalle; A = das darin enthaltene Chlor.

$$0.63 = \frac{Cl}{Na} - \frac{Cl}{K}; \quad 1.54 = \frac{Cl}{Na}; \quad 0.91 = \frac{Cl}{K}$$

$$\underset{39.15}{K} \times 1.9 \text{ (genauer } 1.90549) = \underset{74.6}{KCl}; \quad \underset{23.05}{Na} \times 2.54 \text{ (genauer } 2.5379) = \underset{58.5}{NaCl}.$$

Oder: Bestimmung der schwefelsauren Alkalien ($= A$) und der in denselben enthaltenen Schwefelsäure ($SO_3 = S$)

$$Na_2SO_4 = \frac{S - (A \times 0.45919)}{0.10419}; \quad K_2SO_4 = A - Na_2SO_4$$

$$\underset{142.16}{Na_2SO_4} \times 0.4368 = \underset{62.1}{Na_2O}; \quad \underset{174.36}{K_2SO_4} \times 0.5408 = \underset{94.3}{K_2O}.$$

Bei genügendem Material kann man in einem Teile der wäßrigen Lösung der Chlormetalle das Kalium direkt, in einem andern Teile die Chlormenge bestimmen.

11. **Bestimmung des etwa vorhandenen kohlensauren Natrons.**[1] Wenn das eingedampfte Wasser gegen Curcumapapier alkalisch reagiert, ist kohlensaures Natron zugegen. — Man dampft dann 1 bis 3 Liter Wasser bis auf einen kleinen Rest ein, filtriert durch ein kleines Filter, wäscht Schale und Filter aus und titriert das Filtrat mit $^1/_{10}$ Norm.-Salzsäure (und Methylorange) oder nach Zugabe eines Säureüberschusses mit $^1/_{10}$ Norm.-Lauge (und Phenolphtalein oder Lackmus).

In der titrierten Flüssigkeit bestimmt man die etwa vorhandene Magnesia — Kalk ist bei Gegenwart von kohlensaurem Natron in bestimmbarer Menge nicht vorhanden — und zieht die der Magnesia entsprechende Säuremenge von obigem Säureverbrauche ab; der Rest ergibt das kohlensaure Natron.

12. **Kohlensäure.** Dieselbe kommt im Wasser teils als freies Gas, teils an Basen gebunden vor und zwar a) festgebunden an Alkalien, alkalische Erden und Metalle, b) halbgebunden an Erdalkalikarbonate, indem an diese — welche an und für sich in Wasser unlöslich sind — noch für jeden Teil festgebundener Kohlensäure ein gleicher, locker gebundener Teil hinzutritt und diese nun als Bikarbonate in Lösung hält.

a) Nachweis und Bestimmung der freien Kohlensäure. Der qualitative Nachweis freier Kohlensäure bezw. freier Säure überhaupt geschieht nach von Pettenkofer[2] in folgender Weise: 1 Teil Rosolsäure wird in 500 T. 80 proz. Alkohol gelöst, mit etwas Baryt-

[1] Nach den Vereinb. — [2] Ztschr. f. Biologie **11**, 308; Ztschr. anal. Chem. 1869. **8**, 91.

lauge oder Natronlauge bis zur beginnenden Rötung versetzt und von dieser Lösung auf 50 ccm Wasser $^1/_2$ ccm zugefügt. Bei Anwesenheit von freier CO_2 wird die Flüssigkeit farblos oder gelblich; sind nur Bikarbonate und keine freie CO_2 vorhanden, so wird die Flüssigkeit rot gefärbt.

Auch eine durch Alkali schwach rot gefärbte Phenolphtaleinlösung wird durch Wasser, das freie Kohlensäure enthält, sofort farblos.

Die Bestimmung der freien Kohlensäure geschieht nach folgenden Methoden:

Titration von 100 ccm Wasser mit Barythydratlösung (und Rosolsäure).

Oder Titration von 100 ccm Wasser mit Sodalösung unter Benutzung von Phenolphtalein (10 Tropfen) als Indikator.

Die erforderliche Sodalösung wird hergestellt durch Lösen von 2.409 g wasserfreier oder 6.502 g wasserhaltiger reiner Soda in 1 Liter. 1 ccm dieser Lösung entspricht 1 mg freier Kohlensäure.

Die Titration ist doppelt auszuführen; beim zweiten Versuche läßt man die beim ersten Versuche ermittelte Menge Sodalösung nahezu auf einmal zulaufen, schüttelt um und titriert dann aus.

Die Gesamtkohlensäure, vermindert um die doppelte Menge der gebundenen Kohlensäure, ebenso die freie und halbgebundene, vermindert um die gebundene Kohlensäure, ergibt die freie Kohlensäure.

b) Bestimmung der Gesamtkohlensäure. Die Kohlensäure wird als Calcium- oder Baryumkarbonat ausgeschieden, dieses durch Salzsäure zersetzt und die dabei freigemachte Kohlensäure in einem gewogenen sog. Liebigschen Kaliapparate absorbiert, oder in titriertem Barytwasser aufgefangen (Durchleiten durch zwei Pettenkofersche Barytröhren) und der Überschuß von Barytlösung mit titrierter Lösung von vierfach oxalsaurem Kali oder Oxalsäure zurückgemessen. Vergl. auch bei „Luft".

Oder man versetzt 250 ccm Wasser mit 100—200 ccm reinstem, filtriertem Kalkwasser[1], dem (bei Gegenwart von Alkalikarbonaten) noch etwas Chlorcalcium zugefügt ist, läßt in dem verschlossenen Kolben mindestens 24 Stdn. stehen, filtriert dann rasch ab, wäscht mit heißem Wasser aus, löst den Rückstand in Essigsäure und bestimmt in dieser Lösung den Kalk durch Fällung mit oxalsaurem Ammon. — 1 CaO = 0.786 g CO_2. — 1 g CO_2 = 0.5076 ccm CO_2.

R. Bunsen[2] versetzt die nach dem größeren oder geringeren Kohlen-

[1] Kalkwasser: Frisch gebrannter Kalk wird mit wenig destilliertem Wasser übergossen (gelöscht) und nach dem Zerfallen desselben mit noch so viel Wasser versetzt, daß eine dünne Milch entsteht; diese wird in eine Flasche gegeben, geschüttelt und absitzen gelassen; um möglichst alkalifreies Kalkwasser zu erhalten, wird das überstehende Wasser zwei- bis dreimal entfernt. Nach Aufgießen von frischem Wasser, längerem Stehen und öfterem Umschütteln erhält man ein klares, gesättigtes Kalkwasser. — [2] Anleitung zur Analyse der Aschen und Mineralwässer. Heidelberg 1874, 20. 62.

säuregehalte sich richtende Menge des in Arbeit zu nehmenden Wassers mit überschüssiger ammoniakalischer Chlorcalciumlösung, einem mindestens 4 Wochen alten Gemische von

1 Teil kristallisiertem Chlorcalcium,
5 Teilen destilliertem Wasser,
10 Teilen Ammoniak vom spez. Gew. 0.96.

1 ccm dieser Lösung bindet 0.0133 CO_2 bezw. fällt 0.0169 CaO.

Die Bestimmung der Gesamtkohlensäure muß sofort nach Entnahme der Wasserprobe an Ort und Stelle eingeleitet werden.

Siehe R. Bunsen l. c., ferner R. Fresenius, quant. Analyse I, 449; II, 191. 211.

c) Bestimmung der fest- oder halbgebundenen Kohlensäure. Diese bestimmt man nach Lunge[1] durch Titration von 50 oder 100 ccm Wasser mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure unter Benutzung von Methylorange als Indikator. — 1 ccm $^1/_{10}$ Norm.-H_2SO_4 = 0.0022 CO_2.

Siehe auch: F. Mylius u. F. Förster, Berl. Ber. 1891. **24**, 1482 (Titration mit $^1/_{100}$ Norm.-Schwefelsäure und Jodeosin).

Berechnung der gebundenen Kohlensäure nach R. Fresenius (l. c.): Man addiert die Mengen SO_3, welche den gefundenen Basen entsprechen, und zieht von der Summe ab: 1. die direkt gefundene SO_3, 2. die der gefundenen N_2O_5, 3. die dem gefundenen Cl äquivalente Menge SO_3. Der Rest ist äquivalent der mit den Basen zu einfach kohlensauren Salzen verbundenen CO_2, also 40.03 der übrig gebliebenen SO_3 = 22 CO_2.

Zu dieser Berechnung erforderte Verhältnisse: 56.1 CaO, 40.36 MgO, 94.3 K_2O, 62.1 Na_2O : 40.03 SO_3. — 108.08 N_2O_5, 35.45 Cl : 40.03 SO_3.

Berechnung aus der vorübergehenden Härte: Vermehrung der deutschen Grade der vorübergehenden Härte um 2 und Multiplikation der sich ergebenden Zahl mit 0.785.

d) Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure. Dieselbe geschieht nach von Pettenkofer[2] wie folgt: In einen Kochkolben werden 100 ccm des zu prüfenden Wassers gegeben, dann 3 ccm einer neutralen, fast gesättigten Chlorcalcium- oder Chlorbaryumlösung (um kohlensaure Alkalien in indifferente Alkalichloride und unlösliche Baryumsalze umzusetzen), 2 ccm einer gesättigten Chlorammoniumlösung (um die Abscheidung von Magnesiaverbindungen zu verhindern) und schließlich 45 ccm Barytwasser von bekanntem Gehalte und solcher Konzentration, daß nach Zersetzung der Karbonate noch ein Überschuß verbleibt. Darauf wird der Kolben mit einem Gummistopfen verschlossen, kräftig umgeschüttelt und 12 Stunden der Ruhe überlassen. Nun zieht man 50 ccm der klaren Flüssigkeit ab und titriert mit vierfach oxalsaurem Kali zurück. — Man benötigt zur Ausführung dieser Bestimmung:

α) Lösung von Kaliumperoxalat (3.85 g im Lit.; 1 ccm = 1 mg CO_2).

β) Barythydratlösung von der Konzentration, daß 1 ccm ungefähr 1 ccm der Lösung α) entspricht. Einstellung: 25 ccm Barythydrat werden unter Zusatz von Rosolsäure mit obiger Kaliumperoxalatlösung

[1] Chem. Industrie 1881, 348. — [2] Journ. f. prakt. Chem. 1861. **1**, 31.

titriert. Die Barytlösung muß mit ausgekochtem destill. Wasser hergestellt werden.

γ) Neutrale, fast gesättigte Chlorbaryum- und gesättigte Chlorammoniumlösung.

Beispiel. 25 ccm Barythydrat = 23.1 ccm Oxalatlösung = 23.1 mg CO_2, also 45 ccm = 41.58 mg CO_2. Zu 50 ccm abgeheberter Flüssigkeit wurden gebraucht 9 ccm Oxalatlösung, zu 150 also 27 ccm; der nicht von Kohlensäure gebundene Teil des Barytwassers entsprach also 27 mg CO_2. In 100 ccm Wasser waren 41.58 — 27 = 14.58 mg freie und halbgebundene Kohlensäure.

Die von Pettenkofersche Methode liefert zu niedrige Werte, da die konzentrierte Chlorammoniumlösung etwas kohlensauren Kalk in Lösung hält.

Wolffhügel (Wasseruntersuchung S. 183) wendet daher an Stelle der konzentrierten Chlorbaryum- und Chlorammoniumlösungen 5 ccm einer Mischung an, die in 1 Liter 30 ccm einer gesättigten neutralen Baryumchloridlösung und 20 ccm einer gesättigten Ammoniumchloridlösung enthält. Bei Benutzung dieser Lösung erhält man aber zu hohe Resultate, weil die verdünnte Chlorammoniumlösung ihren Zweck nicht erfüllt, also Magnesiahydrat nicht in Lösung gehalten, sondern ausgeschieden wird; für ein Äquivalent Kohlensäure fällt ein Äquivalent kohlensaurer Baryt und ein Äquivalent Magnesiahydrat, so daß um so viel mehr Kohlensäure erhalten wird, als der gefällten Magnesia entspricht.

Trillich (Ber. über die 8. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Würzburg. Berlin 1889, 36) läßt daher den Zusatz von Ammonchlorid fort, bestimmt die Magnesia gewichtsanalytisch und zieht die derselben entsprechende Menge Kohlensäure ab.

100 ccm Wasser werden mit 5 ccm $BaCl_2$-Lösung (1 : 10) und 45 ccm titrierte Barythydratlösung (7 g Barythydrat + 0.2 g Baryumchlorid im Liter) versetzt, gut geschüttelt und 12 Stunden stehen gelassen. Von der geklärten Flüssigkeit werden zweimal je 50 ccm entnommen und nach Zusatz von Phenolphtalein mit Oxalsäure (2.8636 g im Liter) oder Salzsäure, wovon 1 ccm = 1 mg CO_2 ist, zurücktitriert.

[Zur Herstellung dieser Salzsäure werden 7 ccm HCl vom spez. Gew. 1.124 auf 1 Liter verdünnt, so daß 22 ccm dieser Säure 10 ccm $^1/_{10}$ Norm.-Alkali neutralisieren.]

Enthalten 100 ccm Wasser x mg MgO, sind ferner 45 ccm Barythydrat (+ 5 ccm $BaCl_2$-Lösung) = a ccm HCl, und gebrauchen 50 ccm der klaren Flüssigkeit b ccm HCl zur Neutralisation, so enthält 1 Liter Wasser

$(a - 3 \times b - 1.1 \times x) \times 10$ mg freie und halbgebundene CO_2.

Gleichzeitig kann man die Gesamt-CO_2 bestimmen, indem man die im Absatzglas zurückgebliebenen 50 ccm samt Niederschlag mit Cochenilletinktur versetzt, einen Überschuß von obiger HCl-Lösung zusetzt, er-

wärmt und mit $^1/_{10}$ Norm.-Alkali zurücktitriert. Gebraucht man d ccm HCl, so enthält 1 Liter Wasser

$$(d - b - 1.1 \times x) \times 10 \text{ mg Gesamt-}CO_2.$$

Vergl. J. W. Ellms und J. C. Beneker, Journ. Amer. Chem. Soc. 1901. **23**, 405; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. **5**, 134 (Kritik der CO_2-Bestimmungsmethoden).

13. **Sauerstoff.** Derselbe wird am einfachsten und sichersten nach L. W. Winkler[1] bestimmt. Eine abgemessene Menge des zu prüfenden Wassers wird mit Natronlauge und Manganchlorür im Überschusse versetzt. Das entstandene Manganoxydulhydrat wird im Verhältnisse der Menge des im Wasser gelösten Sauerstoffes zu Manganoxydhydrat oxydiert. Letzteres scheidet beim Ansäuern mit Salzsäure in Gegenwart von Jodkalium eine dem absorbierten Sauerstoffe äquivalente Menge Jod aus, die mit Natriumthiosulfat titriert wird.

$2\,MnCl_2 + 4\,NaOH = 4\,NaCl + 2\,Mn(OH)_2$. — $2\,Mn(OH)_2 + O + H_2O = 2\,Mn(OH)_3$. — $2\,Mn(OH)_3 + 6\,HCl = Mn_2Cl_6 + 6\,H_2O$. — $Mn_2Cl_6 + 2\,KJ = 2\,MnCl_2 + 2\,KCl + 2\,J$. — $J_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$.

Erforderliche Lösungen:

a) Manganchorür ($MnCl_2.4\,aq$), 80 g zu 100 ccm in Wasser gelöst.

b) Jodkalihaltige Natriumhydratlösung. Man bereitet eine annähernd 12 mal normale Lösung von nitritfreiem Natronhydrat und löst in 100 ccm dieser Lösung etwa 15 g JK.

c) $^1/_{100}$ normale Thiosulfatlösung (2.4764 g Natriumthiosulfat in 1 Liter H_2O) (1 ccm = 0.001265 g Jod = 0.00008 g Sauerstoff = 0.055825 ccm Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck).

d) Stärkelösung. Siehe S. 209.

e) Reine rauchende Salzsäure.

Ausführung: Starkwandige, mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln versehene, ca. 250 ccm fassende Flaschen[2], deren Inhalt genau bestimmt ist, werden vollständig mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt, indem man dasselbe mittels eines Hebers ruhig einfließen läßt. Dann bringt man sofort mittels einer mit langem, engem Stiele versehenen Pipette von ca. 1 ccm Inhalt, die in das Wasser bis nahe an den Boden der Flasche gesenkt wird, zuerst 1 ccm der jodkalihaltigen Natriumhydroxydlösung, dann 1 ccm der Manganchlorürlösung, und verschließt die Flasche sofort vorsichtig, ohne Luftblasen in ihr zurückzulassen.

[1] Ber. deutsch. chem. Ges. 1888. **21**, 2843; 1889. **22**, 1764. Vergl. W. Kisch, Ztschr. angew. Chem. 1891, 105; ferner G. W. Chlopin, Arch. f. Hyg. 1896. **27**, 18; 1898. **32**, 294; F. Zetsche, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1899. **2**, 696; S. Rideal u. C. G. Stewart, Analyst 1901. **26**, 141. — Andere Methoden der Sauerstoffbestimmung im Wasser siehe bei Walter-Gärtner l. c. — [2] G. Romyn (Ztschr. angew. Chem. 1887, 658) verwendet eine oben und unten mit Glashahn versehene Pipette, welche oben einen trichterförmigen Ansatz besitzt.

Die ausfließenden ccm Wasser sind bei der Berechnung zu berücksichtigen. Man mischt den Inhalt durch öfteres Umwenden und läßt den flockigen Niederschlag sich absetzen. Sodann öffnet man vorsichtig, ohne den Absatz aufzurühren und bringt mittels einer langstieligen Pipette 5 ccm rauchender Salzsäure auf den Boden der Flasche, verschließt wiederum und mischt. Die ausgetretene Flüssigkeit wird nicht berücksichtigt. Nachdem der Niederschlag sich gelöst hat, wird die Flüssigkeit in ein Becherglas gespült und nach Zusatz von Stärkelösung mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Aus den verbrauchten ccm Natriumthiosulfat läßt sich der Sauerstoffgehalt des Wassers leicht berechnen.

Faßt das zur Bestimmung dienende Fläschchen z. B. 253 ccm, nach Zusatz von je 1 ccm NaOH und $MnCl_2$-Lösung also nur 251 ccm, und sind zur Titration 29.7 ccm $^1/_{100}$ Norm.-Thiosulfatlösung verbraucht, so betrug der Sauerstoffgehalt des Wassers: $0.055825 \times 29.7 = 1.658$ ccm oder pro 1 Liter $\frac{1.658 \times 1000}{251} = 6.65$ ccm.

14. **Phosphorsäure.** Man dampft 1 oder mehrere Liter Wasser unter Zusatz von etwas Soda und Salpeter in einer Platinschale zur Trockne, glüht den Rückstand, nimmt mit Salzsäure auf, spült in eine Porzellanschale, scheidet durch Eindampfen mit Salzsäure die Kieselsäure ab, filtriert und dampft das Filtrat zur Vertreibung der Salzsäure mehrmals mit Salpetersäure ein. Den Rückstand nimmt man sodann in verdünnter Salpetersäure auf und bestimmt die Phosphorsäure nach dem bekannten Molybdänverfahren.

15. **Schwefelwasserstoff.** Freier Schwefelwasserstoff wird schon in sehr geringen Mengen durch den Geruch erkannt, außerdem an der Schwarzfärbung eines mit essigsaurem Blei befeuchteten Papiers.

In Wasser gelöster Schwefelwasserstoff, sowie lösliche Schwefelmetalle werden nachgewiesen entweder durch Zusatz von alkalischer Bleilösung (Bleiacetat in Natronlauge, Braunfärbung), von Kupfervitriol (Schwarzfärbung), oder von Nitroprussidnatrium in alkalischer Lösung (Violettfärbung[1]). Zweckmäßig ist eine vorhergehende Fällung von Kalk und Magnesia mit Natriumkarbonathydratlösung wie bei Ammoniak und salpetriger Säure.

Zur quantitativen Bestimmung gibt man zu 250—500 ccm mit Salzsäure angesäuertem Wasser etwas Stärkelösung und $^1/_{100}$ Norm.-Jodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung. Auf diese Weise ermittelt man annähernd die erforderliche Menge Jodlösung. Nun wiederholt man den Versuch, indem man fast die ganze erforderte Jodmenge auf einmal zusetzt und dann genau austitriert.

1 ccm $^1/_{100}$ Norm.-Jodlösung = 0.00017 g H_2S.

Zur Hervorrufung einer deutlichen Blaufärbung ist ein gewisser Überschuß an Jodlösung erforderlich; diesen ermittelt man in einem blinden Versuche und bringt ihn in Abzug.

16. **Nachweis und Bestimmung von Blei, Kupfer, Zink, Arsen.** Ein oder mehrere Liter Wasser werden je nach dem Gehalte unter Ansäuern mit Salzsäure auf eine geringes Volumen eingedampft; in die

[1] Nitroprussidnatrium wird durch freien Schwefelwasserstoff nicht gefärbt.

Lösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet und die Schwefelmetalle in üblicher Weise nachgewiesen bezw. quantitativ bestimmt.

Das Filtrat wird durch Aufkochen vom Schwefelwasserstoffe befreit, mit Salpetersäure oxydiert und durch Fällung mit überschüssigem Ammoniak etwa vorhandenes Eisen abgeschieden; in dem Filtrate prüft man durch Zusatz von Schwefelammon auf Zink.

Bei geringen Mengen der Metalle kann man sich zur quantitativen Bestimmung der kolorimetrischen Methoden bedienen.

Kolorimetrische Bleibestimmung: Man löst 0.16 g Bleinitrat [$Pb(NO_3)_2$] in 1 Liter destill. Wassers; 1 ccm dieser Lösung enthält 0.0001 g Pb. Man füllt in vier enge Zylinder aus farblosem Glase 99, 98, 97 und 96 ccm destilliertes Wasser und setzt 1, 2, 3 und 4 ccm vorstehender Bleilösung hinzu. In einen gleichen 5. Zylinder gibt man 100 ccm des zu prüfenden Wassers, das mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert ist. Dann gibt man in jeden Zylinder 20 ccm frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser, mischt und vergleicht die Intensität der in dem zu prüfenden Wasser entstandenen Braunfärbung mit den in den ersten vier Zylindern entstandenen Farbentönen.

Da viele Wässer geringe Mengen von Eisen enthalten, muß man in der Regel das Blei zunächst als Schwefelblei abscheiden; dies löst man dann in Salpetersäure und verfährt wie oben.

Siehe auch A. Liebrich, Chem.-Ztg. 1898. **22**, 225.

Über die kolorimetrische Kupferbestimmung siehe S. 534.

17. **Direkter Nachweis von verunreinigenden Zuflüssen** (Leuchtgas, Abwässer von Gasfabriken).

Es ist nicht möglich, für alle Fälle gültige Anweisungen zu geben, daher ich mich mit folgenden Andeutungen begnüge.

Sind in einem Brunnenschachte seitliche Zuflüsse (Schmutzstreifen) zu beobachten, so sind diese getrennt aufzufangen und zu prüfen. Auch durch Aufgrabungen oder Bohrungen zwischen dem Brunnenschachte und dem vermutlichen verunreinigenden Gewässer (Abort-, Jauchegruben) können derartige Zuflüsse nachgewiesen werden. Endlich kann man den Zusammenhang mit dem verunreinigenden Zuflusse dadurch nachweisen, daß man diesem einen stark färbenden, riechenden oder schmeckenden oder einen anderen eigenartigen Stoff (Saprol, Fluoreszein, Lithiumsalz etc.) zufügt, der sich, wenn ein Zusammenhang besteht, mehr oder weniger rasch in dem zu beurteilenden Wasser auffinden läßt.

Vergl. H. Nördlinger, Pharm. Ctrlh. 1894. **35**, 109 (Saprol). — John, Apoth.-Ztg. 1895. **10**, 830 (Uraninkali). — Forster, Ztschr. öff. Chem. 1898. **4**, 173 (Uraninkali). — A. Trillat, Ann. de l'instit. Pasteur 1899. **13**, 444; Chem.-Ztg. 1899. **23**, Rep. 180 (Fluoreszein, Säurefuchsin).

Um das Fluoreszein in größeren Verdünnungen zu erkennen, kann man größere Mengen Wasser mit Tierkohle schütteln, die Kohle abfiltrieren, trocknen und ihr mit alkalisch gemachtem Alkohol den Farbstoff wieder entziehen.

Zum Nachweise von Leuchtgas vermischt C. Himly[1] eine größere Probe mit Chlorwasser, setzt kurze Zeit dem Sonnenlichte aus und ent-

[1] Unters. a. d. Univers.-Labor. zu Kiel. Kiel 1877.

fernt das überschüssige Chlor durch Schütteln mit Quecksilberoxyd; läßt sich nun (event. nach teilweiser Destillation) ein Geruch nach Elaylchlorür oder sonstigen Chlorkohlenwasserstoffen nachweisen, so lag Verunreinigung durch Leuchtgas vor.

Abwässer der Gasfabriken enthalten Rhodanverbindungen, auf welche mittels Eisenchlorid (eventuell nach Konzentration des mit Kalilauge versetzten Wassers und Extraktion des Rückstandes mit Alkohol) geprüft wird.

Bei Anwesenheit von Rhodanverbindungen tritt blutrote Färbung des Wassers ein, die auf Zusatz von Salzsäure nicht verschwinden darf und von Äther aufgenommen werden muß.

Siehe: F. Fischer, Dingl. Journ. 1874. **211**, 139. — F. Adam, Österr. Chem.-Ztg. 1898. **1**, 93. — Bouriez, Rep. de Pharm. 1898 (3). **10**, 254; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. **1**, 850.

Abwässer von Gasfabriken können auch viel Kalk und Schwefelsäure (von Gaskalk herstammend), sowie erhöhte Mengen Chlor (von Salmiakfabrikation) enthalten.

Aufführung der Ergebnisse der chemischen Untersuchung.

Die Ergebnisse der Untersuchung werden in Grammen in 100000 T. Wasser oder in Milligrammen in einem Liter Wasser angegeben. Die Metalle werden als Oxyde, die Säuren als Anhydride angegeben. Die chemischen Formeln sind stets beizufügen.

In manchen Fällen ist auch das benutzte Verfahren mitzuteilen.

Mikroskopische Untersuchung.[1]

Dieselbe ist nur dann erforderlich, wenn das Wasser eine sichtbare Trübung oder vereinzelte schwimmende Bestandteile aufweist.

Man läßt die Schwebestoffe entweder in einem Spitzglase, event. unter Bildung eines künstlichen Niederschlages durch Zusatz von etwas Alaunlösung und Ammoniak sich absetzen oder man sammelt sie durch Zentrifugieren.

Besonders zu beachten sind:

1. Verunreinigungen durch Abfallstoffe des menschlichen und tierischen Haushaltes (Fasern von Wolle, Baumwolle, Leinen, Papier, Stärkekörner, pflanzliche Gewebe, Fleischfasern, Reste von Stuhlentleerungen, Eier von Darmwürmern).
2. Sand, Lehm, Humus, Holzteilchen, Rinden- und Gewebsteile, Strohreste, Pollenkörner, Haare, Farbstoffreste, Körperteile von Insekten, Bakterien, Sporen niederer Pflanzen.
3. Lebende Tiere und Pflanzen, Pflanzenreste (Infusorien, Algen, Pilze, Diatomeen, Konferven etc.), aus dem Wasser, der Quellfassung, dem Brunnenschachte etc. stammend.

[1] Näheres siehe: Eyferth, Die einfachsten Lebeformen d. Tier- u. Pflanzenreiches. 1885. — F. Hulwa, Beiträge zur Schwemmkanalisation und Wasserversorgung der Stadt Breslau. Bonn 1884. — C. Mez, Mikroskopische Wasseranalyse. Berlin 1898. — W. Ohlmüller, Die Unters. d. Wassers. Berlin 1896. — G. Schoch, Die mikroskopischen Tiere des Süßwasser-Aquariums. 1886. — G. Walter-A. Gärtner, Unters. u. Beurt. d. Wässer. Braunschweig 1895.

Bakteriologische Untersuchung.[1]

Zur Feststellung der Keimzahl in dem zu prüfenden Wasser sind vier Kulturversuche mit Nährgelatine anzustellen (Petrische Schalen oder Glasplatten). Hierzu sind je nach dem vermuteten Bakteriengehalte 1 ccm oder weniger Wasser zu verwenden; bei stark verunreinigten Wässern wird man zu Verdünnungen mit sterilisiertem Wasser schreiten müssen.

Für die Kulturversuche ist eine Fleischextraktpepton-Nährgelatine ausreichend; dieselbe wird nach folgender Vorschrift hergestellt:

2 Teile Fleischextrakt Liebig,
2 Teile trocknes Pepton Witte und
1 Teil Kochsalz

werden in 200 Teilen Wasser gelöst.

Die Lösung wird ungefähr $^1/_2$ Stunde im Dampfe erhitzt und nach dem Erkalten und Absetzen filtriert.

Auf 900 T. dieser Flüssigkeit werden 100 T. feinster weißer Speisegelatine zugefügt; nach dem Quellen und Erweichen der Gelatine wird deren Auflösung durch (höchstens $^1/_2$stündiges) Erhitzen im Dampfe bewirkt.

Darauf werden der siedendheißen Flüssigkeit

30 T. Normalnatronlauge oder 4 proz. Natriumhydroxydlösung zugefügt und jetzt tropfenweise so lange von dieser Natronlauge zugegeben, bis eine herausgenommene Probe auf glattem blauviolettem Lackmuspapier neutrale Reaktion zeigt, d. h. die Farbe des Papiers nicht verändert.

Nach $^1/_4$ stündigem Erhitzen im Dampfe muß die Gelatinelösung nochmals auf ihre Reaktion geprüft und, wenn nötig, die ursprüngliche Reaktion durch einige Tropfen Natronlauge wieder hergestellt werden.

Alsdann wird der so auf den Lackmusblauneutralpunkt eingestellten Gelatine:

$1^1/_2$ T. kristallisierter, glasblanker (nicht verwitterter) Soda (oder 10 Raumteile Normalsodalösung) zugegeben, die Gelatinelösung durch weiteres $^1/_2$- bis höchstens $^3/_4$ stündiges Erhitzen im Dampfe geklärt und darauf durch ein mit heißem Wasser angefeuchtetes, feinporiges Filtrierpapier filtriert.

Unmittelbar nach dem Filtrieren wird die noch warme Gelatine zweckmäßig mit Hilfe einer Abfüllvorrichtung, z. B. des Treskowschen Trichters, in (durch einstündiges Erhitzen auf 130—150°) sterilisierte Reagenzröhrchen in Mengen von 10 ccm eingefüllt und in diesen Röhrchen durch einmaliges 15—20 Min. langes Erhitzen im Dampfe sterilisiert.

Die Nährgelatine sei klar und von gelblicher Farbe. Sie darf bei Temperaturen unter 26° nicht weich und unter 30° nicht flüssig werden. Blauviolettes Lackmuspapier werde durch verflüssigte Nährgelatine deutlich stärker gebläut; auf Phenolphtalein reagiere sie noch schwach sauer.

[1] Nach den Vereinb.

Die weitere Ausführung, Beobachtung, Zählung etc. geschieht nach F. Hueppe, „Die Methoden der Bakterienforschung“ und den oben angeführten Werken.

Die Feststellung von pathogenen Keimen ist nicht Sache des Nahrungsmittelchemikers; sie kann nur von dem Bakteriologen von Fach ausgeführt werden.

Beurteilung von Trink- und Nutzwasser.

Vor allem ist zu betonen, daß eine Beurteilung von Wasser auf Grund eingesandter Proben nur dann geschehen kann, wenn der chemische Sachverständige die geologischen und hydrologischen Verhältnisse der Gegend, die örtliche Lage des Quellursprunges, der Entnahmestelle genau kennt (Okularinspektion).

Da auch heute noch der sichere Nachweis von Infektionsträgern, speziell des Typhus und der Cholera, aus verschiedenen Gründen zum mindesten als äußerst schwierig, wenn nicht unmöglich angesehen werden muß (Mängel der bakteriologischen Methoden, rasche Überwucherung der pathogenen Keime durch harmlose, zu späte Untersuchung verdächtiger Wässer etc.), so besitzt nach den bisherigen Erfahrungen die chemische Untersuchung eines Wassers im allgemeinen einen größeren Wert für die Beurteilung, als die bakteriologische, da erstere doch im stande ist, event. im Vereine mit der mikroskopischen Untersuchung etwaiger Absätze, zu entscheiden, ob eine Verunreinigung des Wassers mit Abgängen des menschlichen Haushaltes und damit die Möglichkeit einer Infektion besteht oder nicht.

In speziellen Fällen (Kontrolle von Filteranlagen, Leitungen etc.) wird natürlich auch die bakteriologische Methode zu Rate gezogen werden müssen und hier wesentliche Anhaltspunkte für die Beurteilung liefern können.

Vergl.: Plagge und Proskauer, Bericht üb. d. Untersuchung des Berliner Leitungswasser. Ztschr. f. Hyg. 1887. **2**, 401. — A. Gärtner, Über die Beurteilung der hygien. Beschaffenheit des Trink- u. Nutzwassers nach d. heutigen Stande der Wissenschaft. Arb. d. hyg. Sektionen für den VI. intern. Kongreß. Wien 1887. Hilgers Vierteljahrsschr. 1887. **2**, 601. — F. Hueppe, Der Zusammenhang der Wasserversorgung mit der Entstehung und Ausbreitung von Infektionskrankheiten und die hieraus in hygienischen Beziehungen abzuleitenden Folgerungen. Arb. d. hyg. Sekt. f. d. VI. intern. Kongreß. Wien 1887. Hilgers Vierteljahrsschr. 1887. **2**, 603. — M. Gruber, Grundlagen d. hyg. Beurteilung des Wassers. D. Viertelj. f. öff. Gesundheitspflege 1893. **25**, 415. — C. Flügge, Hyg. Beurt. v. Trink- u. Nutzwasser. Bericht über die 20. Vers. des deutschen Vereins f. öff. Gesundheitspflege 1895, 210, und dessen „Grundriß der Hygiene“. Leipzig 1894, 200. — Kruse, Ztschr. f. Hyg. **17**; Ztschr. öff. Chem. 1897, 511. (Letztere beiden Verf. sind der Ansicht, die chemische Untersuchung des Wassers sei überflüssig, das Wichtigste sei die Lokalinspektion; außerdem habe der Chemiker nur die Analyse auszuführen, der Arzt habe dem Chemiker den einzuschlagenden Weg der Untersuchung anzugeben, und sich selbst die Deutung der Resultate und das eigentliche Gutachten vorzubehalten.!!) — Gegen diese Auffassung wenden sich mit Recht: F. Fischer, Ztschr. angew. Chem. 1889, 502; 1894, 120; 1896, 158; Ders., Das Wasser, seine Verwendung etc. — P. Siedler, Ber. pharm.

Ges. 1894. 4, 74. — R. Kayser, Ztschr. öff. Chem. 1897, 541. — R. Sendtner, Die Beurt. d. Trinkwassers in Th. Weyls Handb. d. Hygiene. — Verf. könnte auch über verschiedene total mißglückte Wasserbegutachtungen medizinischer Sachverständiger berichten.

1. Ein gutes, brauchbares Trink- und Nutzwasser soll klar, farb- und geruchlos sein und keinen fremdartigen Geschmack besitzen.

Die Temperatur desselben darf nur innerhalb enger Grenzen schwanken und soll 12° C. nicht übersteigen. In geschlossenen Gefäßen bei 15—20° C. im zerstreuten Tageslichte aufbewahrt, darf es sich innerhalb 8 Tagen nicht verändern, d. h. trüb werden oder einen Bodensatz abscheiden, nachdem es vorher klar war.

Wässer aus schwefeleisenhaltigen Bodenschichten der Braunkohlenformation oder aus Moorböden enthalten beträchtliche Mengen Eisen, als kohlensaures und zum geringeren Teile phosphorsaures Eisenoxydul gelöst. Diese eisenhaltigen Wasser sind oft auch reich an organischen Substanzen (Huminkörpern), welche das Wasser gelb färben und, wenn es ihnen an Sauerstoff fehlt, sauerstoffhaltige Verbindungen, sogar Sulfate reduzieren und Schwefelwasserstoff erzeugen können. Die stickstoffhaltigen Substanzen finden sich dann als Ammoniak in dem Wasser.

Kohlensaures oder humussaures, eisenoxydulhaltiges Wasser wird an der Luft trübe und scheidet einen gelblichen Bodensatz ab, wodurch das Wasser unappetitlich und weniger verwendbar, wenn auch nicht gesundheitsschädlich wird.

Eine geringe Opaleszenz von suspendiertem Ton gibt bei sonst guter Beschaffenheit, und wenn anderes Wasser nicht zu beschaffen ist, keinen Anlaß zur Beanstandung.

Die Entfernung von Eisenoxydul geschieht durch Lüftung und Filtration (Enteisenung). — Über Trübung von Quellen siehe H. Becker, Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1887, 433.

2. Der Verbrauch an Kaliumpermanganat für die Oxydation der organischen Substanzen (nicht auch für die Oxydation etwa vorhandener Eisenoxydulsalze, salpetriger Säure etc.) darf 1 g pro 100 000 T. Wasser nicht überschreiten.

Schiefergebirge, auch alte Pumpbrunnen (verwesende Holzteile) liefern manchmal Wasser mit abnorm hohem Gehalte an organischer Substanz.

3. Reines Trinkwasser darf weder freies noch Albuminoidammoniak, keine salpetrige Säure, keine Schwefelverbindungen (Schwefelwasserstoff, Schwefelalkalien), sowie keine Phosphorsäure enthalten.

Die vorbenannten Substanzen rühren in der Regel von Fäulnis- oder Reduktionsvorgängen her und beweisen, daß das Wasser Zuflüsse aus Erdschichten erhält, in denen sich infolge Eindringens von menschlichen oder tierischen Abfallstoffen Fäulnisvorgänge abspielen.

Die Menge des im Regenwasser sich vorfindenden Ammoniaks ist nur sehr gering; dasselbe geht bei der Filtration durch den Boden alsbald in Salpetersäure über und kommt nicht in Betracht. Entstammt dasselbe etwa industriellen Abwässern (Gas- und Ammoniakfabriken, Brauereien, Brennereien, Zuckerfabriken), so werden sich auch sonstige Bestandteile der verunreinigenden Abwässer (Schwefelverbindungen etc.) finden lassen.

Salpetrige Säure kann entweder von einer Reduktion der Salpetersäure (durch Mikroorganismen) oder von unvollständiger Oxydation des Ammoniaks herrühren (Mangel an Sauerstoffzutritt zu den vom Wasser durchflossenen Bodenschichten).

Siehe auch Ed. Schaer, Ber. dtsch. chem. Ges. 1900. **33**, 1232.

Anwesenheit von Albuminoid-Ammoniak zeigt das Vorhandensein von leicht zersetzungsfähigen organischen Stickstoffverbindungen an.

Auch das Vorkommen von mehr als Spuren von Phosphorsäure deutet auf eine Verunreinigung durch Abgänge des menschlichen oder tierischen Haushaltes.

Die Abwässer (Weichwässer) der Brauereien enthalten ebenfalls Phosphorsäure.

4. Größere Mengen von Salpetersäure neben viel organischen Stoffen, Chloriden und Sulfaten deuten darauf hin, daß das Wasser Zuflüsse aus verunreinigten mit menschlichen und tierischen Abfallstoffen durchsetzten Bodenschichten oder von stickstoffreichen Abwässern erhält. Findet sich in einem solchen Wasser als Stickstoffverbindung nur Salpetersäure, so beweist dies, daß zur Zeit eine vollständige Oxydation dieser Verbindungen stattgefunden hat; allein abgesehen von der Unappetitlichkeit solchen Wassers mit Rücksicht auf seinen Ursprung kann die oxydierende Kraft des Bodens und des Wassers jederzeit nachlassen und die Unschädlichmachung (Oxydation) der stickstoffhaltigen organischen Substanzen aufhören. Derartige Wässer sind als unappetitlich und verunreinigt anzusehen, besonders wenn auch der örtliche Befund (der Vergleich mit benachbarten reinen Wässern) dafür spricht.

Ein einseitiger hoher Gehalt an Nitraten kann aus natürlichen Bodenschichten (Salpetererden) stammen.

Geringe Mengen von Ammoniak, salpetriger Säure und Salpetersäure können auch auf Zersetzung pflanzlicher Stoffe zurückzuführen sein.

Wässer aus Tiefbrunnen mit geringen Mengen Eisen, größeren Mengen organischer Substanzen und geringer Keimzahl enthalten manchmal ein wenig Ammoniak; dasselbe ist als durch Reduktion entstanden aufzufassen und nicht zu beanstanden.

Auch bei länger gestandenen (übersandten) Proben ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß sich Ammoniak oder salpetrige Säure durch Reduktion gebildet haben, andererseits auch Oxydationsvorgänge das ursprüngliche Bild verändert haben können.

Wässer, welche direkte Zuflüsse aus Aborten haben, enthalten meist sehr viel Ammoniak und salpetrige Säure oder eine dieser Substanzen, dagegen nur wenig Salpetersäure, wohl aber viel Chlor.

5. Ein einseitiger hoher Chlorgehalt eines Wassers kann den natürlichen Bodenschichten entstammen, ein gleichzeitiger hoher Gehalt aber an organischen Substanzen, an Chloriden, Nitraten, Sulfaten und Ammoniak deutet auf eine Verunreinigung durch menschliche oder tierische Abfallstoffe (Harn, Abwässer der Küche und des Haushaltes). Chloride und Nitrate werden vom Boden nicht absorbiert, sie geben daher ein Maß für die Größe der Verunreinigung eines Wassers durch solche Abgänge.

Vergl. J. König, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1900. **3**, 228.

K. B. Lehmann (Die Methoden der praktischen Hygiene 1901, 244) sagt: „Früher wären diese unreinen Brunnen — gemeint sind Brunnen der Stadt Bamberg mit 13—30 T. Chlornatrium, 10—35 T. Salpetersäure, 1.5—5.0 T. Kaliumpermanganatverbrauch in 100000 T. — ohne weiteres auf ihre chemische Zusammensetzung hin für unbrauchbar erklärt worden. Namentlich hat man vielfach versucht, auf

chemische Untersuchungen hin, welche abnorm hohe Gehalte an Chlor, Salpetersäure etc. ergeben hatten, ein Wasser als ekelhaft verunreinigt zu bezeichnen. Flügge hat mit Recht besonders energisch ausgesprochen, daß dieser Ekel vielfach durchaus künstlich konstruiert erscheint, da unsere Sinne nichts von den Verunreinigungen wahrnehmen (!!). Sicherlich hat Flügge Recht (??), wenn er abrät, einen tadellos konstruierten Brunnen mit hohem Gehalte an Stadtlaugenstoffen, aber wohlschmeckendem Wasser zu schließen, weil er ein chemisch ungünstiges Resultat ergeben hat, besonders wenn wir sein Wasser nur durch filtriertes Flußwasser u. dergl. ersetzen können. — Immerhin werden chemisch schlechte Brunnen stets mit doppelter Vorsicht auf ihre hygienische Qualität zu prüfen sein."

Dieser Auffassung kann ich mich nicht anschließen. Vergl. 618.

6. Die Schwefelsäure ist in aus reinen Bodenschichten stammenden Wässern meist in der Form von Gips, weniger als Bitter- oder Glaubersalz, vorhanden; sie gibt dann Aufschluß über die geologische Formation. In den Braunkohlen- und ähnlichen Formationen ist sie oft das Oxydationsprodukt schwefelhaltiger Verbindungen. Sie kann aber auch von einer Oxydation des Schwefels in fauligen oder fäulnisfähigen Abwässern herrühren (Vergleich mit reinen Wässern derselben Gegend).

Die Abwässer einiger chemischen Industrien (Alaun-, Emaillierwerke, Kupfer- und Zinkhütten) können freie Schwefelsäure enthalten.

7. Freie Kohlensäure soll in größerer Menge in Leitungswasser nicht vorhanden sein (Angriff der Leitungsröhren).

8. Die Menge des freien Sauerstoffes läßt insofern einen Schluß auf die Reinheit eines Wassers zu, als sie in dem Maße geringer wird, in welchem oxydationsfähige Substanzen vorhanden sind.

9. Die Menge des Trockenrückstandes richtet sich nach den geologischen Verhältnissen des Bodens, aus dem das Wasser stammt; durch unreine Zuflüsse erfährt sie eine bedeutende Steigerung. Die bei der Oxydation der organischen Stoffe im Boden gebildete Kohlensäure löst Karbonate der Erdalkalien als Bikarbonate, die entstandene Salpetersäure bildet Nitrate; auch Sulfate, Chloride etc. der Abwässer können den Trockenrückstand beträchtlich erhöhen. Der Trockenrückstand darf bei guter Beschaffenheit des Wassers nicht wesentlich gefärbt sein, besonders aber beim Erhitzen infolge hohen Gehaltes an organischen Substanzen sich nicht schwärzen.

10. Der Gehalt an Kalk und Magnesia soll, auf Härtegrade umgerechnet, tunlichst 10—15 Grade nicht übersteigen. Wenn auch der Verwendung von sogar sehr harten Wässern gesundheitliche Bedenken nicht entgegenstehen, so machen sich doch bei Verwendung eines solchen Übelstände bemerkbar (Kesselsteinbildung, Bildung einer Kalkleguminverbindung beim Kochen von Leguminosen, welche das Weichwerden derselben verhindert, Bildung harter Seifen beim Waschen). — Bei gemeinsamen Wasserversorgungsanlagen sind Wässer von mittlerer Härte — bis 10° — vorzuziehen; doch sind auch härtere Leitungswässer in Gebrauch (in Würzburg mit 35, in Göttingen sogar mit 45°).

11. Der Eisengehalt (Fe) des Trink- und Hausgebrauchswassers soll 0.03 T. in 100 000 T. nicht übersteigen. Wasser, das sich beim Aufbewahren in nicht ganz gefüllter Flasche unter öfterem Schütteln und Lüften innerhalb 48 Stdn. trübt, ist für Leitungen nicht zu verwenden, da in solchem Wasser die Crenothrix polyspora gedeiht und zu Verstopfungen des Rohrnetzes führen kann.

Mangan, welches seltener und in geringerer Menge im Wasser vorkommt, soll ebenso wie das Eisen das Wachstum gewisser Algen befördern.

Blei darf in einem für Genußzwecke bestimmten Wasser nicht vorhanden sein.

Geringe Mengen von Zink und Kupfer, die bei Verwendung galvanisierter Eisenröhren oder Kupferröhren zu Hausleitungen in das Wasser gelangen können, dürften zu einer Beanstandung keinen Anlaß geben. Spuren dieser Metalle können auch aus kupfer- und zinkhaltigen Böden in das Wasser gelangen.

12. Grenzzahlen. Im allgemeinen darf ein Urteil über die Zulässigkeit eines Wassers als Trink- oder Nutzwasser nie auf Grund sog. allgemein gültiger Grenzzahlen gefällt werden; es sind vielmehr von Fall zu Fall die Vergleichszahlen für die lokalen Verhältnisse zu ermitteln und zwar auf Grund der geologischen Verhältnisse und der hydrographischen Beschaffenheit des Ortes, von dem das Wasser stammt. Ein brauchbares Wasser soll sich in seiner Zusammensetzung nicht zu sehr von derjenigen eines nicht verunreinigten Wassers derselben Bezugsquelle, derselben Formation und Örtlichkeit entfernen.

Mikroskopisch-bakteriologischer Befund.

Ein Wasser, das neben Crenothrix und anderen Pilzfäden, sowie neben Infusorien viel Diatomeen enthält, hat Zuflüsse von mehr pflanzlichen Zersetzungsherden; ein solches Wasser ist unrein und unappetitlich, braucht aber nicht gesundheitsschädlich zu sein.

Finden sich neben den chemischen Anzeichen der Fäulnis auch die verschiedensten Pilzfäden, Zoogloen von Bakterien, Infusorien und Radiolarien aller Art oder gar Eier von Spul- und Bandwürmern und Reste von Fäces etc., so kann mit Bestimmtheit auf Zuflüsse tierischer Art geschlossen werden; ein solches Wasser kann direkt gesundheitsgefährlich werden und ist zu beanstanden.

Ein reines Trinkwasser soll nur wenige Bakterien oder Mikrophytenkeime enthalten.

Schwankt die Zahl der Bakterien, so ist das ein Zeichen zeitweiser stärkerer Verunreinigung aus den Bodenschichten oder durch besondere Zuflüsse, oder die Folge ungenügender Filtration.

Ein Wasser, das pathogene Keime enthält, oder begründeten Verdacht für das Vorhandensein derselben gibt, ist stets vom Genusse auszuschließen, bis der Gegenbeweis erbracht ist.

Die Frage, ob als schlecht befundene Brunnen zu schließen sind oder nicht, ist mit Ja zu beantworten, wenn anderweitig genügend reines Wasser zu haben ist; anderenfalls sind die Brunnen mit der deutlichen Aufschrift: Kein Trinkwasser! zu versehen, für gewisse technische Zwecke aber offen zu halten und von Zeit zu Zeit auspumpen zu lassen, damit dem Brunnen Gelegenheit gegeben ist, das umliegende Erdreich zu reinigen. Geschlossene, unbenutzte Brunnen werden im Laufe der Zeit immer schlechter.

Bei Beurteilung eines Wassers für Versorgungszwecke ist vor allem darauf zu sehen, daß die Möglichkeit einer Verunreinigung von vornherein ausgeschlossen ist. Das Wasser soll nach menschlicher Berechnung voraussichtlich nicht durch mit der Zeit zu erwartende Ausdehnung des Ortes, durch landwirtschaftliche Bearbeitung oder industrielle Benutzung des umliegenden Bodens in seiner Reinheit beeinträchtigt werden können. Es ist unbedingt erforderlich, daß die Prüfung eines für Versorgungszwecke bestimmten Wassers in verschiedenen Jahreszeiten stattfinde.

Eis.

Man unterscheidet das durch die natürliche Winterkälte gewonnene Natur- oder Roheis und das durch Eismaschinen gewonnene Kunsteis.

Auf die Reinheit des Eises ist die Art des Gefrierens von großem Einflusse. Wenn ein Wasser rasch zum Gefrieren gebracht wird, bildet sich unter Umständen ein trüber Kern (Trübeis) und eine farblose, durchsichtige Hülle (Klareis). Der innere trübe Kern enthält sowohl die organischen Schwebestoffe, wie die anorganischen Verunreinigungen und auch die Mikroben des Wassers; das Klareis dagegen ist fast frei von diesen Verunreinigungen.

Dort wo Eis direkt oder in Speisen und Getränken genossen wird, soll nur reinstes Klareis aus reinem Trinkwasser oder destilliertem Wasser Verwendung finden. Wo das verwendete Eis mit Nahrungs- oder Genußmitteln nicht in direkte Berührung kommt, z. B. beim Kühlen von Eisschränken, Eiskellern etc., kann jegliches Eis verwendet werden.

Zum Zwecke der Untersuchung des Eises wird dasselbe in sterilisierten Gefäßen bei einer 25° C. nicht übersteigenden Temperatur zum Schmelzen gebracht und wie gewöhnliches Trinkwasser untersucht.

Für die Beurteilung dienen die gleichen Grundsätze wie beim Trinkwasser.

Siehe auch A. C. Christomanos, Ber. d. dtsch. chem. Ges. 1894. **27**, 3431 u. Österr. Chem.-Ztg. 1898. **1**, 486. — M. Gruber, Österr. Sanitätsw. 1900. **12**, 265.

Mineralwässer.

Als Mineralwässer bezeichnet man solche, meist aus größerer Tiefe stammende Quellwässer, welche entweder einen größeren Gehalt an gelösten, festen oder gasförmigen Bestandteilen besitzen, wie die ge-

wöhnlichen Trinkwässer, oder bei ihrem Austritte aus der Erde eine höhere Temperatur aufweisen (Thermen) und zu Heil- oder Erfrischungszwecken geeignet sind.

In den deutschen Vereinbarungen werden die im Handel vorkommenden Mineralwässer unterschieden in

1. natürliche unveränderte,
2. durch Ausscheiden einzelner Stoffe veränderte,
3. durch Vermehrung vorhandener Bestandteile veränderte,
4. nachgeahmte künstliche Mineralwässer, d. h. aus gewöhnlichem oder destilliertem Wasser durch Zusatz von Salzen und je nach den Verhältnissen unter Übersättigen mit Kohlensäure hergestellte Wässer.

Die Untersuchung der Mineralwässer geschieht im allgemeinen, wie die der Trinkwässer, doch muß dieselbe vielfach noch auf eine Reihe seltener Mineralstoffe ausgedehnt werden (Brom, Jod, Lithium, Baryum, Strontium, Arsen etc.). Der Nachweis und die Bestimmung dieser selteneren Bestandteile wird nach R. Fresenius, quantitative Analyse, Braunschweig Bd. II ausgeführt.

Die Kontrolle der Herstellung künstlicher Mineralwässer hat sich zu erstrecken auf die Untersuchung des zu verwendenden Wassers, der zu verwendenden Salze und der Kohlensäure, sowie der Apparate, Gefäße, Korke etc.

Die Kohlensäure wurde früher aus Calcium- oder Magnesiumkarbonat durch Schwefelsäure oder Salzsäure erzeugt (Verunreinigung durch Arsen- und Kohlenwasserstoffe etc.); jetzt verwendet man wohl allgemein flüssige Kohlensäure.

Die flüssige Kohlensäure kann zuweilen gewisse, wenn auch nicht wesentliche Mengen Luft oder andere Gase, ferner organische Nebenerzeugnisse enthalten, welche dem Mineralwasser einen unangenehmen Nebengeruch oder einen schlechten Geschmack erteilen können.

Lufthaltiges Sauerwasser verrät sich dadurch, daß das Öffnen der Flaschen mit starkem Knalle und heftigem Herausschleudern des Wassers verbunden ist. Das in ein trocknes Glas ausgegossene Wasser erscheint anfangs durch zahlreiche Bläschen milchig getrübt, verliert seinen Gasgehalt bald und schmeckt dann fade. Wasser mit größerem Kohlensäuregehalte entwickelt ständig Gasblasen, die teils an der Glaswand haften; der Geschmack des Wassers bleibt länger angenehm säuerlich. — Zur Bestimmung der beigemengten Luft leitet man die auf geeignete Weise (hohler mit Hahn abschließbarer Bohrer) aus der Flasche ausgelassene Kohlensäure in ein mit Natronlauge gefülltes, in $^1/_{10}$ ccm geteiltes Gasmeßrohr. Die Kohlensäure wird von der Natronlauge absorbiert, die Luft sammelt sich in der graduierten Röhre und die Menge derselben kann direkt abgelesen werden.

Beigemengte organische Stoffe lassen sich an der Bräunung von konz. Schwefelsäure und an der Oxydation von verdünnter, saurer und alkalischer Permanganatlösung beim Durchleiten durch diese Flüssigkeiten erkennen.

Mitunter findet sich in den Behältern mit flüssiger Kohlensäure nach völligem Abblasen eine Flüssigkeit, die man nach dem Abschrauben des Ventilkopfes sammeln und auf Verunreinigungen untersuchen kann.

Zweckmäßig untersucht man die flüssige Kohlensäure stets, indem man ein rein schmeckendes Wasser mit derselben übersättigt und dies auf seinen Geschmack prüft. Hierbei verrät sich z. B. mangelhaft gereinigte Kohlensäure, welche durch Verdichten im Brauereibetriebe gewonnen wurde, durch seinen Hopfengeschmack.

Bezüglich der eingehenderen Untersuchung der flüssigen Kohlensäure siehe: R. Bunsen, Gasometrische Methoden; Cl. Winkler, Anleitung z. Untersuchung der Industriegase; L. Grünhut, Über die Unters. flüssiger Kohlensäure. Chem.-Ztg. 1895. **19**, 505. 555; J. Akunjanz, Die künstl. Mineralw. in Baku. Chem.-Ztg. 1898. **23**, Rep. 59; H. Lange, Verunreinigungen flüssiger Kohlensäure. Wochenschr. f. Brauerei 1898. **15**, 71; J. C. A. Simon Thomas, Die flüssige Kohlensäure des Handels. Ztschr. angew. Chem. 1900, 386.

Durch Benutzung schlecht verzinnter Kupfergefäße, Rohrleitungen aus Blei oder sog. Siphons kann Kupfer und Blei in das Wasser gelangen.

Beurteilung der Mineralwässer.

Mit Ausnahme derjenigen natürlichen Mineralwässer, welche suspendierte Stoffe mit sich führen, oder einen spezifischen Geruch besitzen (Schwefelwasserstoff) müssen in Flaschen oder Krüge gefaßte Wässer klar und frei von fremdartigem Geruch und Geschmack sein; bei der Reinigung der Flaschen etc. und bei der Abfüllung muß daher peinlichste Sauberkeit beobachtet werden.

Bei längerem Lagern von Mineralwässern können unter der Wirkung der freien unter Druck stehenden Kohlensäure Alkalien, Kalk, Kieselsäure aus dem Material der Flaschen und schlecht glasierter Krüge gelöst werden; Temperatur- und Lichteinwirkung begünstigen diesen Vorgang, daher das Aufbewahren der Wässer in kühlen, dunklen Räumen zu empfehlen ist.

In Eisensäuerlingen können sich infolge von Luftzutritt lösliche Eisenoxydulsalze zu unlöslichen Oxydsalzen oxydieren, in Schwefelwasserstoffwässern kann sich aus dem gleichen Grunde der Schwefelwasserstoff zersetzen und Schwefel abgeschieden werden.

Unterschiebungen geringwertiger Wässer werden durch die chemische Untersuchung aufgedeckt (Vergleich mit der Quellenanalyse).

Als „natürliches Mineralwasser“ darf nur ein solches Mineralwasser bezeichnet werden, welches beim Abfüllen keine willkürliche, also nur eine durch das Abfüllen selbst bedingte Veränderung erfahren hat. Die Benutzung von Kohlensäure zur Luftverdrängung bei dem Abfüllen ist gestattet.

Mit Kohlensäure versetzte Wässer (z. B. eisenhaltige Wässer, Bitterwässer) oder mit Kohlensäure übersättigte Säuerlinge, ferner enteisente Wässer sind als solche zu bezeichnen; Zusätze von Kochsalz etc. sind zu deklarieren.

Zur Herstellung küntlicher Mineralwässer darf, soweit nicht destilliertes Wasser verwendet wird, in Orten mit öffentlichen Wasserleitungen nur Leitungswasser, in anderen Orten nur reines Trinkwasser, d. h. Wasser aus Quellen oder Brunnen, benutzt werden, das sich bei der chemischen und bakteriologischen Untersuchung als reines, tadelloses Trinkwasser erweist. Die zur Verwendung kommenden Wässer (mit Ausnahme der aus öffentlichen Leitungen stammenden) sind jährlich einer chemischen, event. auch bakteriologischen Untersuchung zu unterstellen.

C. Leone[1] sowie J. Sohnke[2] haben nachgewiesen, daß die Zahl der Bakterien in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser allmählich abnimmt.

Die zur Benutzung kommenden Salze müssen den Anforderungen des Arzneibuches entsprechen.

Die Herstellung der künstlichen Mineralwässer darf nur in sauberen Räumlichkeiten und nur unter Benutzung sauberer, gut verzinnter Apparate, Gefäße, Leitungen etc. geschehen.

Vergl. G. Popp, Ztschr. öff. Chem. 1900. **6**, 124. 419. — E. Evers, Pharm.-Ztg. 1900. **45**, 376. — Balneolog. Ztg. 1900. **11**, 87. — Beschlüsse des Verb. selbständiger öff. Chem. Deutschlands. Ztschr. öff. Chem. 1901. **7**, 443.

Die Luft.

Literatur: von Fodor, Hygienische Untersuchungen über Luft, Boden und Wasser. Braunschweig 1881. — Fr. Renk, Die Luft; Handb. d. Hyg. u. Gewerbekrankh. von M. von Pettenkofer und H. von Ziemssen. I. T. 2. Abt. 2. Heft. Leipzig 1886. — Artikel „Luft" in Flügges Hygienische Untersuchungsmethoden, König, Chem. d. menschl. Nahr.- und Genußm., Uffelmann, Handb. der Hygiene; in den Lehrbüchern der Hygiene von M. Rubner, G. Weyl, W. Praussnitz etc.; in G. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. I. — K. B. Lehmann, Methoden der praktischen Hygiene.

Bestandteile der Luft.

Unsere Erde ist bis zu einer Höhe von ca. 10 geogr. Meilen mit einer gasförmigen, unsichtbaren Hülle, der atmosphärischen Luft, umgeben. Dieselbe besteht im wesentlichen aus einer fast gleichmäßigen Mischung (nicht chemischen Verbindung) von Sauerstoff und Stickstoff[3]; dazu treten wechselnde Mengen von Kohlensäure und Argon[4] (sowie sehr geringe Mengen anderer seltener Gase wie: Helium, Neon, Krypton und Xenon), außerdem Wasserdampf, geringe Mengen von Ammoniak, salpetriger Säure und Salpetersäure, meist auch Ozon und Wasserstoffsuperoxyd.

[1] Arch. f. Hyg. 1886, 168. — [2] Ztschr. für Mineralwasserfabr. 1876, 273. — [3] Der Sauerstoff wurde 1774 von Priestley, der Stickstoff 1775 von Lavoisier entdeckt; letzterer erkannte auch zuerst, daß die atmosphärische Luft aus einer Mischung dieser beiden Gase bestehe. — [4] Vergl. die Literatur in den Vereinb. für das Deutsche Reich III, 109.

Die Menge des in der Luft vorhandenen Stickstoffes beträgt rund 79 Volumprozent, diejenige des Sauerstoffes rund 21 Volumprozent. Das Mengenverhältnis dieser beiden Gase in der Luft schwankt innerhalb sehr enger Grenzen. Nach von Jolly[1], welcher die Luft in München mehrere Monate hindurch mittels eines Kupfereudiometers sowohl, als mittels der Wägemethode untersuchte, betrug die größte Differenz im Sauerstoffgehalte derselben 0.48 Vol.-Proz. (20.53—21.01); andere Forscher hatten noch geringere Differenzen zu verzeichnen. Regnault[2] fand bei 120 Untersuchungen, welche an verschiedenen Punkten der Erde (Lyon, Madrid, Berlin, Toulon, Genf, Guallamba, auf der Südsee, in den Polarmeeren, auf dem Gipfel des Pichincha) angestellt wurden, 20.85—21.00 Volumprozent Sauerstoff, im Mittel aller Versuche 20.96 Volumprozent.

Dieselben Mengen (20.86—21.00 %) fand Hempel[3] in 203 Versuchen, die in Tromsö, Para, Dresden, Bonn und Cleveland ausgeführt wurden.

Wie der Gehalt der Luft an Sauerstoff, ist auch der Gehalt derselben an Stickstoff ein nahezu konstanter und liegt zwischen 79.0 und 79.5 Volumprozent.

Der Grund für diese Konstanz liegt hauptsächlich in der Wechselbeziehung zwischen Tier und Pflanze. Das Tier nimmt Sauerstoff auf und atmet Kohlensäure aus, die Pflanze atmet Kohlensäure ein, zerlegt sie in Kohlenstoff und Sauerstoff und gibt letztere wieder an die Atmosphäre ab.

Der Gehalt der Luft an Kohlensäure (im Freien) beträgt nach Untersuchungen von J. Reiset[4], A. Müntz und E. Aubin[5], Spring und Roland[6], A. Petermann und J. Graftiau[7] im Mittel 0.0294 Volumprozent, nach A. Lévy und P. Miquel[8], deren Beobachtungen sich über 12 Jahre erstrecken, 0.0293 Volumprozent. Derselbe ist im freien Felde niedriger als in Städten, nach anhaltendem Regen niedriger als bei heiterem Himmel, an der Küste niedriger als im Binnenlande. Erhöht wird der Kohlensäuregehalt durch dichte, langsam eintretende Niederschläge (Nebel, Schnee), infolge geringerer Luftströmung und behinderter Diffusion in die oberen Luftschichten.

Die Menge des in der Luft enthaltenen Argons wird im Mittel zu 0.63 Volumprozent angegeben.[9]

Der Wassergehalt der atmosphärischen Luft wechselt nach Temperatur und Jahreszeit, nach Witterung und Örtlichkeit außerordentlich und beträgt zwischen 0 und 30 g pro 1 Kubikmeter Luft. Kalte

[1] Abhandl. d. königl. bayr. Akadem. d. Wissenschaft. II. Kl. XIII. Bd., 1878. — [2] Siehe Renk l. c. 7. — [3] Biedermanns Ctrlbl. **17**, 2. — [4] Compt. rend 1879. **88**, 1007. — [5] Compt. rend. 1881. **92**, 247 u. 1229. — [6] Biedermanns Ctrlbl. 1886. **15**, 290. — [7] Biedermanns Ctrlbl. 1892. **21**, 793. — [8] Annuaire de l'Observatoire Municipal de Montsouris pour l'an 1891. — [9] Erdmann, Lehrb. d. anorgan. Chem. 1900, 220.

Luft enthält weniger Wasserdampf als warme Luft. Jedem Temperaturgrad entspricht eine gewisse Wassermenge, welche die Luft aufnehmen kann; enthält letztere das Maximum an Wasserdampf, so nennt man sie „mit Wasserdampf gesättigt"; diejenige Temperatur, bei welcher dies eintritt, wird als „Taupunkt" bezeichnet; jede nun eintretende Abkühlung dieser mit Wasser gesättigten Luft hat eine Kondensierung des Wasserdampfes, eine „Taubildung", zur Folge. Ein Kubikmeter Luft kann folgende Mengen Wasserdampf aufnehmen:

bei	− 20° C. = 1.064 g	bei	+ 5° C. = 6.791 g
„	− 15 „ = 1.571 „	„	+ 10 „ = 9.372 „
„	− 10 „ = 2.300 „	„	+ 15 „ = 12.763 „
„	− 5 „ = 3.360 „	„	+ 20 „ = 17.164 „
„	± 0 „ = 4.874 „	„	+ 25 „ = 22.867 „
		„	+ 30 „ = 30.139 „

Für gewöhnlich besitzt die Luft jedoch nicht diesen höchstmöglichen Feuchtigkeitsgrad; eine Sättigung mit Wasserdampf tritt nur selten und stets nur auf kurze Zeit ein. Diejenige Feuchtigkeitsmenge, welche die Luft zu einer bestimmten Zeit enthält, ausgedrückt in Gramm Wasser pro 1 cbm Luft, nennt man die „absolute Feuchtigkeit"; das Verhältnis dieser zu der höchstmöglichen, in Prozenten ausgedrückt, die „relative Feuchtigkeit". Hygienisch wichtiger[1] ist das „Sättigungsdefizit", d. i. die Differenz zwischen absoluter Feuchtigkeit und vollkommener Sättigung der Luft für eine bestimmte Temperatur. Enthält die Luft z. B. bei + 15° C. nicht 12.76 g Wasser pro 1 cbm, sondern nur 8.65 g, so ist die absolute Feuchtigkeit = 8.65 g, die relative Feuchtigkeit = 8.65 : 12.76 oder 67.79 : 100, d. h. die Luft enthält 67.79 % des höchstmöglichen Wassergehaltes; das Sättigungsdefizit beträgt 12.76 − 8.65 = 4.11.

Die absolute Feuchtigkeit der Luft steigt im Binnenlande von Sonnenaufgang bis Mittag, fällt dann bis Abend, steigt nun wieder bis zur Nacht, um dann zum zweiten Male zu sinken. Am Meere nimmt der Feuchtigkeitsgehalt am Tage mit steigender Temperatur zu, mit fallender ab. Südwestwinde bringen die größte, östliche Winde die geringste absolute Feuchtigkeit mit sich.

Die relative Feuchtigkeit ist meist bei Sonnenaufgang am höchsten, um Mittag am geringsten, ist im Winter größer als im Sommer, bei Süd- und Westwinden größer als bei Nord- und Ostwind, in der Ebene größer als auf hohen Bergen, im Walde größer als im Freien.

Das Sättigungsdefizit steigt mit der Temperatur, ist daher morgens am geringsten, um Mittag am größten.

Das in der Atmosphäre enthaltene Ammoniak stammt von der auf der Erdoberfläche vor sich gehenden Zersetzung stickstoffhaltiger

[1] Ein Kubikmeter Luft von 60 % relativer Feuchtigkeit besitzt ein größeres Sättigungsdefizit, ein größeres Wasseraufnahmevermögen bei + 20° als bei + 10° C.

organischer Substanzen; es verbindet sich in der Luft mit Kohlensäure, salpetriger Säure und Salpetersäure zu kohlensaurem, salpetrigsaurem und salpetersaurem Ammon.

A. Levy[1] fand in Montsouris in den Jahren 1881—1890 zwischen 0.018 und 0.023 mg, Fodor[2] in Budapest in den Jahren 1878 und 1879 zwischen 0.0251 und 0.0558 mg Ammoniak in 1 cbm Luft.

Salpetersäure und salpetrige Säure sind (an Ammoniak gebunden) in geringen Mengen stets in der Luft nachweisbar; auch diese Stoffe sind wesentlich Zersetzungs- bezw. Oxydationsprodukte organischer Stoffe; geringe Mengen derselben werden unter dem Einflusse elektrischer Entladungen gebildet. Zuverlässige quantitative Bestimmungen liegen, wie es scheint, nicht vor.

Ozon, O_3, eine besondere Modifikation des Sauerstoffes, 1840 von Schönbein entdeckt, wird in der Luft durch elektrische Entladungen gebildet. Die Behauptung von Scoutetten[3], Bellucci[4], Gorup-Besanez[5] u. a., daß an Orten, wo eine stärkere Wasserverdunstung stattfindet (Küste, feuchte Wiesen, Gradierwerke), auch eine größere Menge Ozon entstehe, weist Em. Schöne[6] als irrig zurück und erklärt die von diesen Forschern beobachtete stärkere Ozonreaktion mit Jodkalipapier — die Brauchbarkeit dieser Reaktion überhaupt vorausgesetzt — damit, daß die Intensität der Färbung des Jodkalipapiers mit der relativen Feuchtigkeit der Luft wächst. Völlig trocknes Ozon wirkt auf Jodkalium gar nicht ein; ein geringerer Ozongehalt bei großer relativer Feuchtigkeit ruft eine tiefere Färbung hervor, als ein höherer Ozongehalt bei größerer Trockenheit.

Ozon wird ferner bei allen Verbrennungsprozessen, bei langsamer Oxydation von Alkohol, Äther, Terpentinöl, Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure etc. gebildet (Schönbein). Endlich entsteht Ozon wahrscheinlich auch durch die Tätigkeit der Pflanzen unter der Einwirkung des Sonnenlichtes.

Das dritte O-Atom des Ozonmoleküls ist nur locker gebunden und verbindet sich daher gern mit leicht oxydablen Körpern. Ammoniak geht durch Einwirkung von Ozon in salpetrige Säure über, auch Staub wirkt zerstörend auf Ozon ein (Palmieri[7], Wolffhügel[8]); daher ist die Wohnungsluft ozonfrei.

Die zahlreichen Angaben über das Vorkommen und die Menge des Ozons in der atmosphärischen Luft sind bedeutungslos, da die angewandte Methode keineswegs einwandfrei ist. Ein Stückchen Filtrierpapier, das mit Jodkalistärkekleister befeuchtet und dann getrocknet ist, färbt sich in ozonhaltiger Luft braun bezw. angefeuchtet blau, indem das Ozon aus Jodkali Jod frei macht, welches die bekannte Verbindung mit Stärke

[1] Annuaire de l'Observatoire de Montsouris. 1891. — [2] Fodor, Hygien. Untersuchungen etc. 75. — [3] C. r. **42**, 941 u. **43**, 216. — [4] Berl. Ber. 1875. **8**, 905 u. 1876. **9**, 581. — [5] Ann. Chem. Pharm. **161**, 232. — [6] Berl. Ber. 1880. **13**, 1510. — [7] C. r. 1872, 1266. — [8] Ztschr. f. Biologie **11**, 408.

eingeht. Allein, abgesehen von einer möglichen Verflüchtigung des frei gewordenen Jodes, enthält die Luft Bestandteile, welche ebenfalls Jodkali zersetzen und das Ozonpapier färben (Wasserstoffsuperoxyd, salpetrige Säure, direktes Sonnenlicht etc.); andererseits wird die durch Ozon bewirkte Blaufärbung durch verschiedene Substanzen (schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, organische Substanzen etc.) wieder zerstört.

E. Schöne[1] hat die Gegenwart von Ozon in der Luft überhaupt in Frage gestellt. Einmal besitzen wir keine chemische Reaktion, welche die Anwesenheit desselben in der Luft beweisen kann; die einzig sichere weder dem Wasserstoffsuperoxyd noch den Stickoxyden zukommende Reaktion, die Bildung von Silbersuperoxyd auf reinem Silberblech, wurde nie erhalten (Fremy[2], E. Schöne[3], Weltzien[4]). Schöne hat ferner den Gehalt der Luft an Wasserstoffsuperoxyd quantitativ bestimmt und gleichzeitig den Ozongehalt mittels Thalliumoxydulpapier ermittelt. (Auf letzteres wirken salpetrige Säure und Chlor nicht ein, wohl Schwefelwasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd. Die Färbung des Thalliumoxydulpapieres durch Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd[5] ist unabhängig vom Feuchtigkeitsgehalte der Luft.) Die Versuchsreihen stimmen so überein, daß es nicht nötig ist, außer dem Wasserstoffsuperoxyd noch ein anderes oxydierendes Agens (Ozon) in der Luft anzunehmen.

L. Jlosvay de N. Jlosva[6] bezweifelt das Vorkommen von Ozon sowohl, wie Wasserstoffsuperoxyd in der Luft, weil durch Schwefelsäure und 40 proz. Natronlauge gewaschene Luft keinerlei Reaktion auf die beiden Stoffe zeigte, im Gegensatze zu ozonisierter Luft.

E. Schöne[7] hat die Behauptungen Jlosvays bezüglich des Wasserstoffsuperoxyds widerlegt; er hält seine Ansicht aufrecht, daß Wasserstoffsuperoxyd ein normaler Bestandteil der Luft sei.

W. N. Hartley[8], welcher die Absorption der Sonnenstrahlen in der Atmosphäre studierte, ist dagegen der Ansicht, daß das Ozon ein konstanter Bestandteil der höheren Atmosphäre und dort in größerer Menge vorhanden ist als an der Erdoberfläche; nach ihm ist die blaue Farbe der Atmosphäre dem Ozon zuzuschreiben.

Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2, 1818 von Thénard entdeckt, ist ein konstanter Bestandteil der Luft. Wie Ozon gibt auch Wasserstoffsuperoxyd sein lockergebundenes O-Atom leicht ab, in Wasser und freien Sauerstoff zerfallend; allein auch die H-Atome sind nur lose gebunden, weshalb das Wasserstoffsuperoxyd auch gewisse reduzierende Wirkungen äußern kann.

---

[1] Berl. Ber. 1880. **13,** 1503. — [2] C. r. **61,** 939. — [3] l. c. — [4] Jahresb. (Vieweg & Sohn) 1866, 261. — [5] Vergl. Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 1864. **93,** 38; und E. Schöne, Ann. d. Chem. 1879, **196,** 58. — [6] Bull. de la Soc. chim. de Paris 1889. Ser. 3. t. **2,** 360; Berl. Ber. 1894. **27,** 920. — [7] Berl. Ber. 1893. **26,** 3011; Ztschr. analyt. Chem. 1894. **33,** 137; Berl. Ber. 1894. **27,** 1233. — [8] Journ. chem. soc. **220,** 111; Berl. Ber. 1884. **14,** 1390.

Nach Em. Schöne[1] spielt bei der Entstehung des atmosphärischen Wasserstoffsuperoxyds das Sonnenlicht eine hervorragende Rolle. Derselbe hat den Gehalt der atmosphärischen Niederschläge an Wasserstoffsuperoxyd in zuverlässiger Weise bestimmt und folgende Resultate erzielt: Unter 130 Proben Regenwasser fanden sich nur vier, in denen es nicht gelang, Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen, ohne Zweifel aber deshalb, weil die Prüfung erst nach mehr als 12 Stunden angestellt wurde; unter 29 Schneeproben waren es 12, in denen keine sichere Reaktion erhalten wurde; die gefundene Wasserstoffsuperoxydmenge betrug 0.04—1.0 mg in 1 Liter. Der Gehalt des Regens an Wasserstoffsuperoxyd ist um so geringer, je kleiner die Tropfen sind, in denen er fällt. Nach längerer trockener Witterung ist der zuerst fallende Regen ärmer an H_2O_2, wie der nachfolgende (Zersetzung durch Staub). Natürlicher Tau und Reif enthielten kein H_2O_2. Bei Südwest-, West- und Nordwestwind sind die Niederschläge reicher an H_2O_2, als bei anderen Windrichtungen. So fand E. Schöne bei NO-Wind in 1 Liter Regen 0.008 mg, bei O-Wind 0.038, bei SW-Wind 0.284, bei W-Wind 0.244 und bei NW-Wind 0.221 mg Wasserstoffsuperoxyd. In den Monaten Juli, Juni, dann Mai und August zeigte die Luft den höchsten Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd, in den anderen Monaten den geringsten.

Verunreinigungen der Luft.

1. Staub und Keime. Der Luftstaub ist je nach der Größe seiner Bestandteile mehr oder weniger leicht wahrnehmbar. Der mit bloßem Auge sichtbare Staub wird durch den Wind, durch Kehrbesen etc. aufgewirbelt und fällt bei ruhiger Luft rasch wieder zu Boden. Einen großen Teil des Luftstaubes sieht man nur dann, wenn derselbe in einem dunklen Zimmer von einem Sonnenstrahle beleuchtet wird; es sind dies die sog. Sonnenstäubchen, welche sehr leicht sind und sich meistens nicht zu Boden setzen.

Die Bestandteile des Luftstaubes sind anorganischer wie organischer Natur; zu den anorganischen gehören feiner Sand, Ton, Kalkerde, Kochsalz (an der Küste), Asche, Steinkohlenpartikelchen etc., zu den organischen Ruß, Stärkekörnchen, Pollenkörner, Pflanzenfasern (Blatthaare, Holzzellen, Baumwollfasern), Tierhaare (Wolle) etc.

Fodor[2] untersuchte die Luft im Freien während eines ganzen Jahres, 5 m über dem Erdboden; er fand folgende Mengen Staub in 1 cbm Luft: im Frühling 0.35, im Sommer 0.55, im Herbst 0.43, im Winter 0.24 mg. Wie zu erwarten, ist die Luft in den feuchteren Wintermonaten staubfreier als in den trockneren Sommermonaten.

[1] Berl. Ber. 1874. **7**, 1693; 1878. **11**, 482. 561. 874. 1028; 1893. **26**, 3011. — Vergl. auch S. Kern, Chem. News 1878. **37**, 35, sowie A. Bach, Berl. Ber. 1894. **27**, 341. — [2] Fodor, Hyg. Unters. üb. Luft, Boden u. Wasser. 1881. 94.

In Wohn- und Fabrikgebäuden ist der Staubgehalt natürlich ein viel größerer; die Luft in Fabrikräumen enthält manchmal gesundheitsschädliche Bestandteile (arsenige Säure, Bleioxyd etc.); auch in der Luft von Wohnräumen können giftige Bestandteile (Tapetenstaub, Schweinfurtergrün) vorhanden sein. Hesse[1] fand in einer Wohn- und Kinderstube 1.6 mg, im Hadernsaal einer Papierfabrik 3.77—24.9 mg, in einer Filzschuhfabrik 106.0—175.0 mg Staub pro 1 cbm Luft; C. Arens[2] im Laboratorium (dem Wohnzimmer vergleichbar) 1.4 mg, in einer Roßhaarspinnerei 10.0, einer Mahlmühle 22.0—28.0, einer Zementfabrik (während der Arbeit) 224.0 mg Staub pro 1 cbm Luft.

Besondere Beachtung verdienen die in der Luft schwebenden unsichtbaren Bestandteile, die Luftkeime, die Sproß- und Spaltpilze, unter denen sich unter Umständen auch pathogene Arten vorfinden können. Die Anzahl der Keime in der Außenluft wechselt sehr nach Witterung, Jahreszeit und Örtlichkeit. Petri[3] fand in der Luft des Hofes beim hygienischen Institute in Berlin 0—1071 Bakterien nebst 215—810 Schimmelpilzen, über dem Dache des Instituts 330—510 Bakterien nebst 1190—1240 Schimmelpilzen, Uffelmann[4] am Ostseestrande bei Warnemünde im Sommer 1887 zwischen 50—300 Keime pro 1 cbm Luft. Die Seeluft, 100 km von der Küste, ist völlig keimfrei, ebenso die Luft über sehr hohen Bergen. Nach starkem Regen nimmt die Zahl der Spaltpilze ab, die der Schimmelpilze zu; im Sommer enthält die Luft mehr Keime als im Winter.

Der Keimgehalt der Luft in Wohnungen schwankt außerordentlich, je nach Lüftung, nach Heizung, nach Kehren etc. Uffelmann fand in seiner Wohnung zwischen 2600 und 12 500, Petri in den Räumen des hygienischen Institutes in Berlin bis 900 Bakterien in 1 cbm Luft.

2. Gasförmige Verunreinigungen der Luft. Hierher gehören einerseits solche Gase, welche sonst in der reinen Luft nicht vorkommen, andererseits aber auch die in abnormaler Menge in der Luft auftretenden konstanten Bestandteile. So kann die Außenluft größere Mengen Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlenwasserstoffe aus Dungstätten und Abortgruben aufnehmen; schweflige Säure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Fluorwasserstoffsäure, Arsenwasserstoffgas aus Fabrikanlagen; unangenehm riechende Gase aus Poudrettefabriken, Abdeckereien, schlecht gehaltenen Schlachthäusern, Leimfabriken etc. Der Wohnungsluft werden größere Mengen Kohlensäure durch die Ausatmungsluft, durch Gärkeller zugeführt, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe durch Heizung und Beleuchtung etc.

Die Untersuchung der Luft.

Die Untersuchung der Luft beschränkt sich meistens auf den Nachweis und die event. quantitative Bestimmung von abnormalen Bei-

[1] Dingl. Journ. 1881. **240**, 52. — [2] Arch. f. Hyg. 1894. — [3] Ztschr. f. Hyg. 1887. — [4] Arch. f. Hyg. 1888, 300.

mengungen oder von abnormen Mengen der der Luft eigentümlichen Bestandteile.

1. **Sauerstoff und Stickstoff.** Diese Gase werden nur selten und dann nach gasanalytischen Methoden bestimmt; bezüglich der Ausführung verweise ich auf die Spezialwerke.[1]

2. **Wasserdampf.** Die Bestimmung der Luftfeuchtigkeit geschieht mittels meteorologischer Instrumente (Psychrometer von August, Hygroskop von Daniell, Haarhygrometer von Saussure, Klinkerfues oder Kopp).

3. **Kohlensäure.** Verfahren nach von Pettenkofer. Einem gemessenen Luftquantum (5—6 Liter) wird eine gewisse Menge (100 ccm) titriertes Barytwasser zugesetzt; dieses absorbiert die Kohlensäure, und der Überschuß an Barytwasser wird mit titrierter Oxalsäure zurückgemessen. An Lösungen sind erforderlich:

a) eine Oxalsäurelösung, von der 1 ccm = 1 mg CO_2 entspricht. 1 Mol. Oxalsäure ist äquivalent 1 Mol. Kohlensäure[2], oder 126 Gewichtsteile Oxalsäure entsprechen 44 Gewichtsteilen Kohlensäure; damit nun 1 ccm Oxalsäure 1 ccm Kohlensäure entspreche, sind 2.8636 g Oxalsäure ($126 : 44 = x : 1$) zu 1 Liter zu lösen.[3]

b) Barytwasser, von dem 1 ccm = 1 ccm der Oxalsäurelösung. Zur Herstellung derselben sind ca. 7.0 g alkalifreies Barythydrat + 0.2 g Chlorbaryum zu 1 Liter zu lösen.[4]

c) Eine alkoholische Lösung von Phenolphtalein (1 : 30) oder Rosolsäure (Korallin) (1 g in 500 g 80 volumprozentigen Alkohols); die saure Lösung wird mit Barythydrat genau neutralisiert.

Ausführung. Eine reine, völlig trockene Flasche von 5—6 Liter Inhalt wird leer gewogen, dann mit destilliertem Wasser von 15° C. gefüllt und wieder gewogen. Die Differenz der Gewichte gibt den Inhalt der Flasche in Gramm oder Kubikzentimetern an.

Die mit einem durchbohrten Gummistopfen (in dessen Öffnung ein Glasrohr mit Gummischlauch und Glasstopfen sich befindet) verschlossene

---

[1] R. Bunsen, Gasometrische Methoden. Braunschweig 1877. — W. Hempel, Neue Methode zur Analyse der Gase. Braunschweig 1880. — Cl. Winkler, Lehrb. der techn. Gasanalyse. Leipzig. — [2] $Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O$; $Ba(OH)_2 + C_2H_2O_4 = BaC_2O_4 + 2H_2O$. — [3] Von einigen Analytikern wird eine Oxalsäure verwendet, von der 1 ccm = 0.25 ccm CO_2 anzeigt; in diesem Falle sind (da 126 Gew.-T. Oxalsäure = 44 CO_2, da ferner 1 mg CO_2 = 0.5084 ccm CO_2 bei 0° und 760 mm Druck, also 44 mg = 22.3696 ccm) nach der Gleichung: $22.3696 : 126 = 0.25 : x$; 1.405 mg pro 1 ccm oder 1.405 g Oxalsäure pro 1 Liter zu lösen. — Das Barytwasser ist selbstverständlich ebenfalls entsprechend zu verdünnen. — [4] Die Barythydratlösung ist vor Kohlensäure geschützt aufzubewahren (Vorlage von kalihydrathaltigem Bimsstein). — Wird Barytwasser, das kohlensauren Baryt und Alkali (KOH oder NaOH) enthält, mit Oxalsäure titriert, so bildet sich zuerst oxalsaures Alkali, das sich sofort mit kohlensaurem Baryt in oxalsauren Baryt und kohlensaures Alkali umwandelt. Durch den Zusatz von neutral reagierendem Chlorbaryum wird etwa vorhandenes Alkali in Chlorid umgewandelt.

trockene Flasche wird an den Ort gebracht, wo die Kohlensäure bestimmt werden soll; daselbst wird mittels eines Blasebalgs, dessen Ausströmungsöffnung ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Glasrohr besitzt, mit etwa 100 Stößen Luft in die Flasche geblasen. (Bei dem Einblasen der Luft ist die Atmungsluft möglichst fern zu halten.) Nun gibt man mittels einer Vollpipette 100 ccm obiger Barythydratlösung in die Flasche, verschließt dieselbe und schüttelt langsam um, ohne den Verschluß zu benetzen. Gleichzeitig liest man die Temperatur und den Barometerstand ab. Nach etwa 30 Minuten ist sämtliche Kohlensäure absorbiert; man gießt die trübe Flüssigkeit durch das nun geöffnete Glasrohr des Gummistopfens in einen 100 ccm-Glaszylinder und läßt 4—5 Stunden absitzen. Inzwischen ermittelt man den Titer der Barytlösung (Titrieren von 25 ccm Barytlösung + Phenolphtalein mit Oxalsäure bis zur Entfärbung). Hat sich die Barytlösung in dem Zylinder völlig geklärt, so entnimmt man dieser ebenfalls 25 ccm und titriert in gleicher Weise. Der Minderverbrauch an Oxalsäure bei der 2. Titration ist auf Kohlensäure umzurechnen.[1]

Beispiel. Die Flasche faßte 5726 ccm; die Temperatur der Luft beim Einfüllen war 18°, der Barometerstand 726 mm. Durch Zusatz von 100 ccm Barytwasser wurde das Luftvolum auf 5626 ccm verringert.

25 ccm ursprüngliches Barytwasser erforderten 25 ccm Oxalsäurelösung;	100 ccm = 100 ccm
25 ccm des mit Luft geschüttelten Barytwassers 23.5 ccm Oxalsäurelösung;	100 ccm = 94 ccm
	Differenz = 6 ccm.

Die weniger verbrauchten 6 ccm Oxalsäure sind also durch Kohlensäure ersetzt, und da 1 ccm der Oxalsäurelösung = 1 mg CO_2, so waren in 5626 ccm Luft 6 mg CO_2 vorhanden.

Dieses in Gewichtsteilen CO_2 pro Volum Luft ausgedrückte Resultat ist noch umzurechnen in Volumprozente; da aber Gasvolumina nur bei derselben Temperatur und demselben Druck vergleichbar sind, wird sowohl das Luftvolum wie die Kohlensäure auf eine gemeinsame Basis (0° und 760 mm) reduziert.

Reduktion der CO_2: 1000 ccm CO_2 wiegen bei 0° und 760 mm Druck = 1.965 g; 1 g CO_2 entspricht also 508.8, 1 mg = 0.5088 ccm CO_2 bei 0° und 760 mm. Die in 5626 ccm Luft enthaltenen 6 mg CO_2 entsprechen also $6 \times 0.5088 = 3.05$ ccm CO_2 bei 0° und 760 mm Druck.

Die Reduktion des angewandten Luftquantums geschieht nach der Formel:

$$V^0 = \frac{V \times B}{(1 + 0.003665 \times t)\,760};$$

worin:

V^0 = Volum Luft bei 0° und 760 mm,
V = Volum der untersuchten Luft (5626 ccm),

[1] Durch den 100 ccm-Zylinder, die Pipette und den Titrierkolben saugt man eine Zeitlang mittels der Wasserluftpumpe unter Vorlage einer Natronkalkröhre kohlensäurefreie Luft.

t = Temperatur der Luft bei der Füllung (18°),
0.003665 = Ausdehnungskoeffizient der Gase.
Also

$$V^0 = \frac{5626 \,.\, 726}{(1 + 0.003665 \,.\, 18)\, 760} = 5042.5 \text{ ccm}$$

oder das bei 726 mm Druck und 18° C. gemessene Luftvolum mißt bei 0° und 760 mm = 5042.5 ccm und enthält 3.05 ccm CO_2, d. h. 0.0604 Volumprozente.

Will man den mittleren Kohlensäuregehalt einer Luft während eines längeren Zeitraumes kennen lernen, so bedient man sich zweckmäßig der sog. von Pettenkoferschen Röhren, in denen die durchgesaugte Luft ein bestimmtes Volumen titrierter Barytlauge durchstreicht. Stets werden zwei Röhren hintereinander eingeschaltet. Die durchgesaugte Luftmenge bestimmt man durch Messen des Aspiratorwassers. Mit der Endlauge wird wie oben verfahren.

Außer dieser exakten Methode von Pettenkofer sind noch eine Reihe anderer Methoden vorgeschlagen, die aber auf wissenschaftliche Genauigkeit keinen Anspruch machen können. Nachstehende minimetrische Methode von G. Lunge und A. Zeckendorf[1] scheint für die Praxis (Prüfung der Luft in Schulzimmern, Fabriken etc.) hinreichend genaue Resultate zu liefern.

Zur Ausführung benötigt man einer Flasche, welche mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen ist; in der einen Öffnung des Stopfens befindet sich ein kurz unterhalb des Stopfens abgeschnittenes Glasrohr, in der anderen ein bis auf den Boden der Flasche gehendes Glasrohr, das mit einem, mit Rückschlagventil versehenen Kautschukballon von 70 ccm Inhalt verbunden ist.

Durch mehrmaliges Zusammenpressen des Ballons wird zunächst die zu untersuchende Luft in die leere Flasche gedrückt; dann gießt man 10 ccm $^1/_{500}$ Norm.-Sodalösung[2] in die Flasche, preßt nun den 1. Balloninhalt langsam durch die Flüssigkeit, schüttelt eine Minute lang, indem man gleichzeitig den Schlauch zusammendrückt, läßt den Ballon sich mit neuer Luft füllen und wiederholt das Durchblasen und Schütteln, bis die rotviolette Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist. Die Tabelle auf S. 634 gibt den, den Ballonfüllungen entsprechenden Gehalt der Luft an Kohlensäure in 100 000 Teilen an.

4. **Kohlenoxyd.** a) In eine 5—10 Liter haltende Flasche werden 50 ccm stark verdünntes frisches Blut gegeben[3] und mittels Blasebalg

[1] Ztschr. angew. Chem. 1888, 395; 1889, 14. — [2] 5.3 g wasserfreie Soda oder 14.3 g wasserhaltige, kristallisierte Soda ($Na_2CO_3 + 10$ aq.) werden nebst 0.1 g festem Phenolphtalein zu 1 Liter gelöst; von dieser $^1/_{10}$ Norm.-Sodalösung werden 2 ccm mit destilliertem, ausgekochtem, erkaltetem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. — [3] Die Blutlösung darf nur noch einen Stich ins Rote haben, muß aber im Spektroskop die charakteristischen Absorptionsstreifen bei einer Reagenzglasdicke von 1.5—2 ccm noch deutlich zeigen. Man verdünnt das Blut auf das Fünffache.

Ballonfüllungen	Kohlensäure in 100000 T. Luft	Ballonfüllungen	Kohlensäure in 100000 T. Luft	Ballonfüllungen	Kohlensäure in 100000 T. Luft
2	30.0	11	8.7	20	6.2
3	25.0	12	8.3	22	5.8
4	21.0	13	8.0	24	5.4
5	18.0	14	7.7	26	5.1
6	15.5	15	7.4	28	4.9
7	13.5	16	7.1	30	4.8
8	11.5	17	6.9	35	4.2
9	10.0	18	6.6	40	3.8
10	9.0	19	6.4	48	3.0

die zu prüfende Luft eingedrückt. Man verschließt die Flasche und schwenkt, ohne zu schütteln, 20—30 Minuten. Das Kohlenoxyd verdrängt den Sauerstoff aus dem Oxyhämoglobin unter Bildung von Kohlenoxydhämoglobin und gleichzeitiger Umwandlung der dunkelroten Färbung des Blutes in Hellrot. Man gießt die Flüssigkeit in ein Reagenzglas aus und prüft dieselbe im Spektroskope. Bei Anwesenheit von Kohlenoxyd treten im Gelbgrün zwei Absorptionsstreifen auf, welche denen des Sauerstoffhämoglobins zwar sehr ähnlich sind, aber etwas näher zusammen liegen als diese. Setzt man jedoch Reduktionsmittel (einige Tropfen Schwefelammonium, Zinnchlorür etc.) hinzu, so tritt an Stelle der beiden Streifen des Sauerstoffhämoglobins sofort nur ein, in dem Zwischenraum der früheren gelegener Streifen auf, während diejenigen des Kohlenoxydhämoglobins nicht verändert werden (Vogel).

b) Alfons Welzel[1] hat zwei Reaktionen beschrieben, welche für die Praxis leichter durchführbar sind.

α) Zu 10 ccm verdünnten Blutes (1 Teil Blut und 4—10 Teile Wasser) fügt man 5 ccm 20 proz. Ferrocyankalilösung und 1 ccm = 20 Tropfen Essigsäure (1 Vol. Eisessig + 2 Vol. H_2O) und schüttelt einige Male sanft um. Der entstehende Niederschlag des CO-Hämoglobins ist hellkirschrot, derjenige des O_2-Hämoglobins grau. Die Farbendifferenz verschwindet in 2—6 Tagen.

β) Zu 5 ccm einer Mischung von 1 Teil normalem bezw. CO-haltigem Blut mit 4 Teilen Wasser gibt man 15 ccm einer 1 proz. Tanninlösung und schüttelt einige Male um. Der entstehende Niederschlag ist nach 2 Stunden, besser nach 24—48 Stunden, im CO-haltigen Blute hellkarmoisinrot, im normalen Blute grau gefärbt. Der Farbenunterschied bleibt monatelang bestehen.

Als wichtigste Probe bezeichnet L. Medicus[2] die Reduktionsprobe: Man nimmt die 1 proz. Blutlösung, versetzt mit einigen Tropfen Schwefelammonlösung, mischt gut und schichtet dann vorsichtig noch einige Tropfen Schwefelammon über, um die Einwirkung der Luft abzuhalten.

[1] A. Welzel, Über d. Nachw. d. Kohlenoxydhämoglobins. Verh. d. physik. med. Ges. zu Würzburg. 1889. N. F. **23**, Nr. 3. — [2] Praktikum f. Pharmazeuten 1903. 117.

Nach 6—8 Minuten beginnt die Reduktion; das gewöhnliche Blut wird dunkelviolettrot, kohlenoxydhaltiges Blut nicht. Blut, das nur einen Teil des Hämoglobins mit CO besetzt hat, dunkelt nach längerer Zeit ebenfalls. Unerläßlich ist ein Vergleich mit reinem Blute!

5. **Staubgehalt der Luft.** Man aspiriert ein bestimmtes Quantum Luft durch reines destilliertes Wasser und verdunstet letzteres.

Oder man füllt eine 8—10 cm lange, an einem Ende verjüngte leichte Glasröhre (Reagenzglas) locker mit Baumwolle (3—4 cm dick), trocknet 48 Stunden über Schwefelsäure, wiegt, aspiriert etwa 200 Liter Luft durch dieselbe, trocknet wieder wie vorher und wägt.

Der Staub wird mikroskopisch und chemisch auf organische und anorganische Bestandteile geprüft.

Über den Nachweis von Ruß siehe M. Rubner, Hyg. Rundschau 1900. 10, 257.

6. **Zahl und Art der Bakterienkeime und Pilze.** Man läßt Platten oder Schalen mit steriler Nährlösung eine Zeitlang offen stehen, bedeckt dieselben sodann und läßt die aufgefallenen Keime zu Kolonien auswachsen. Näheres siehe in den Lehrbüchern für Hygiene.

Seltener auszuführende Untersuchungen.

7. **Ammoniak.** Der qualitative Nachweis geschieht mittels Curcuma- oder Hämatoxylinpapier, das zur Hälfte zwischen zwei Glasplatten eingeklemmt ist; mit salpetersaurem Quecksilberoxydul getränktes Papier wird schwarz gefärbt (Abscheidung eines Dimerkurdiamoniumsalzes, $Hg_2.NH_2.NO_3$). Betupfen mit HCl macht die Färbung verschwinden (Bildung von Kalomel, Hg_2Cl_2). — Behufs quantitativer Bestimmung leitet man ein bestimmtes Quantum Luft durch titrierte Schwefelsäure und mißt den Säureüberschuß mit titrierter Natronlauge, Barytlauge oder Ammoniaklösung zurück.

$$1 \text{ ccm } {}^1/_{10} \text{ Norm.-}H_2SO_4 = 0.0017 \text{ g } NH_3.$$

8. **Salpetrige Säure, Salpetersäure.** Dieselbe kann quantitativ in der Weise bestimmt werden, daß man sehr große Mengen Luft durch eine 0.2 proz. reine Natriumhydratlösung streichen läßt, die Lösung stark verdünnt und den Gehalt an salpetriger Säure und Salpetersäure wie bei „Wasser" feststellt.

Den Nachweis dieser Säuren, ebenso des Ammoniaks kann man auch in frisch gefallenem Regenwasser führen.

9. **Schwefelwasserstoff.** Nachweis: Geruch, Schwärzung von mit Bleiacetat angefeuchteten Papierstreifen (PbS), Violettfärbung von Papier, das mit einer ammoniakalischen Lösung von Nitroprussidnatrium getränkt ist.

Bestimmung: Durchleiten eines bestimmten Quantums Luft durch ${}^1/_{10}$ Norm.-Jodlösung (12.7 g J + 20 g JK in 1 Liter). Zurücktitrieren mit ${}^1/_{10}$ Norm.-Natriumhyposulfit (24.8 g in 1 Liter).

$H_2S + J_2 = 2HJ + S$; 1 ccm ${}^1/_{10}$ Norm.-Jodlösung = 0.0017 H_2S.

Da dies Verfahren bei Anwesenheit von schwefliger Säure nicht anwendbar ist, leitet man besser die Luft durch ammoniakalische Silberlösung, filtriert das Schwefelsilber und andere Silberverbindungen ab, behandelt den Rückstand auf dem Filter mit Salzsäure, welche das Schwefelsilber nicht angreift, dagegen andere Silberverbindungen, wie z. B. Acetylensilber in Chlorsilber umwandelt, wäscht das Chlorsilber durch Ammoniak aus und bestimmt das vom Schwefelwasserstoff gebildete Schwefelsilber in bekannter Weise.

10. **Schweflige Säure.** Nachweis: Geruch, Schwarzfärbung eines mit salpetersaurem Quecksilberoxydul getränkten Papierstreifens (Ausscheidung von Hg, die Färbung verschwindet nicht beim Betupfen mit HCl).

Bestimmung: Absorption in $^1/_{10}$ Norm.-Jodlösung. Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$ Norm.-Natriumhyposulfit.

$SO_2 + 2J + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4$; 1 ccm $^1/_{10}$ Norm.-Jodlösung = 0.0032 g SO_2.

11. **Schwefelsäure.** Dieselbe kann durch Bindung in Natronlauge und Fällung mit Chlorbaryum nach dem Ansäuern mit Salzsäure bestimmt werden.

12. **Salzsäuregas.** Erkennung: Durchleiten von Luft durch mit etwas Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung. Niederschlag von weißem, am Lichte violettwerdendem Chlorsilber.

Bestimmung: Durchleiten eines bestimmten Volumens Luft durch 5 proz. reine Natronlauge, Neutralisation mit reiner Essigsäure und Titration des gebildeten Chlornatriums mit $^1/_{100}$ Norm.-Silbernitratlösung. — Oder Durchleiten von Luft durch titrierte Silbernitratlösung, Zurücktitrieren mit titrierter Chlornatriumlösung.

13. **Chlor.** Absorption in Jodkaliumlösung (1 : 10), Titration des freigewordenen Jods ($Cl_2 + 2KJ = 2KCl + J_2$) mit Natriumthiosulfatlösung; 1 ccm $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$ = 0.003545 Cl.

14. **Ozon.** Nach E. Schöne[1] beziehen sich die Mehrzahl der bisherigen Angaben über Ozon auf Wasserstoffsuperoxyd. C. Engler und W. Wild[2] haben vorgeschlagen, Ozon und Wasserstoffsuperoxyd dadurch zu trennen, daß man die Luft zuerst durch eine starke Chromsäurelösung leitet, welche Wasserstoffsuperoxyd absorbiert, Ozon aber nicht zurückhält. Wird nun von dem Gase Thalliumoxydulpapier, welches durch salpetrige Säure nicht beeinflußt wird, gebräunt, und ebenso Mangansulfatpapier, das von Chlor nicht beeinflußt wird, braun gefärbt, so ist die Anwesenheit von Ozon erwiesen.

Vergl. G. W. Chlopin, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. **5**, 504 (Ursol = p-phenylendiamin-Papier als Reagens auf Ozon).

Zur quantitativen Bestimmung des atmosphärischen Ozons wird im Observatoire Montsouris eine Lösung von arsenigsaurem Kali ver-

[1] Vergl. S. 627. — [2] Ber. dtsch. chem. Ges. 1896. **29**, 1940.

wendet, der zur Beschleunigung der Reaktion etwas reines Jodkalium zugegeben wird. Durch Ozon wird die arsenige Säure zum Teil in Arsensäure umgewandelt; die unverändert gebliebene arsenige Säure wird mit Jodkalilösung zurücktitriert.[1]

15. **Wasserstoffsuperoxyd.** Dasselbe wird im Regenwasser nachgewiesen und bestimmt.

Man gibt zu dem mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Wasser einen Tropfen einer 1 proz. Lösung von chromsaurem Kali, dann etwas Äther und schüttelt um. Bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd wird der Äther durch Bildung von Überchromsäure schön blau gefärbt.

Die quantitative Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds kann kolorimetrisch geschehen. Man stellt sich zunächst durch Mischen von sehr dünnem Jodkaliumstärkekleister und Wasserstoffsuperoxyd eine Vergleichsskala her (mit 0.1—1 mg H_2O_2 im Liter). Dann gibt man zu 25 ccm des zu prüfenden Regenwassers (Schneewassers) 2—3 ccm schwache Jodkalistärke und vergleicht die Intensität der Färbung nach 5—6 Stunden.

Vergl. E. Schöne, Ztschr. anal. Chem. 1894. **33**, 137.

16. Über Prüfung auf **Fluorwasserstoff**, auf schwere und leichte **Kohlenwasserstoffe**, auf schädliche **Metalldämpfe** etc. siehe die Literaturzusammenstellung der Vereinbarungen für das Deutsche Reich III, 109, sowie die Referate in der Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel.

Beurteilung.[2]

1. In Wohn- und Arbeitsräumen sagt dem Menschen eine Lufttemperatur von 14—20° bei einer relativen Feuchtigkeit von 45—70% am meisten zu. Der Taupunkt soll 10° nicht übersteigen, das Sättigungsdefizit für Wasser nicht über 5—6 g für 1 cbm liegen. Je höher die Temperatur, desto lästiger wird feuchte Luft.

2. Der Kohlensäuregehalt der Luft in bewohnten Räumen soll 1 ccm für 1 Liter Luft, in Räumen für kürzeren Aufenthalt 2—3 ccm nicht übersteigen; Kohlensäuregehalte von 3—5‰ sind als unzulässig zu bezeichnen.

3. Die Luft in Aufenthaltsräumen für Menschen soll schädliche oder giftige Gase oder metallische Dämpfe (Quecksilber, Blei etc.) nicht enthalten.

Anhaltspunkte über die Giftigkeit verschiedener Gase gibt folgende von K. B. Lehmann[3] zusammengestellte Tabelle (nach Untersuchungen von Lehmann, Matt, Emmerich, Ogata und M. Gruber).

---

[1] Annuaire de l'Observatoire de Montsouris 1885. 1890. 1894. — [2] Vereinb. für das Deutsche Reich III, 107. — [3] Die Methoden der praktischen Hygiene 1901, 174.

Gase	Mengen, die rasch gefährliche Erkrankungen bedingen	Mengen, die $^1/_2$—1 Stde. ohne schwere Störungen ertragen werden	Mengen, die bei mehrstündiger Einwirkung nur geringe Symptome bedingen
Salzsäure	1.5—2.0 ‰	0.05—0.1 ‰	0.01 ‰
Schweflige Säure . .	0.4—0.5 ‰	0.03—0.04 ‰	0.02 ‰
Kohlensäure	ca. 30 %	bis 8 %	1 %[1]
Ammoniak	2.5—4.5 ‰	0.3 ‰	0.1 ‰
Chlor und Brom . .	0.04—0.06 ‰	0.004 ‰	0.001 ‰
Jod	—	0.003 ‰	0.0005—0.001 ‰
Schwefelwasserstoff .	0.5—0.7 ‰	0.2—0.3 ‰	—
Schwefelkohlenstoff[2] .	2.5—3.5 ‰	1.5—1.6 ‰	0.5—0.7 ‰
Kohlenoxyd	2—3 ‰	0.5—1.0 ‰	0.2 ‰ unschädlich für Menschen

Bei dauerndem Aufenthalte können auch geringere Mengen schädlich wirken; auch verhalten sich die Menschen sehr verschieden gegen derartige Gase.

4. Die Luft soll möglichst frei von Staub sein; pathogene Keime soll sie keine enthalten.

[1] Aus anderen Quellen als von Menschen. — [2] Eine Beimengung von Chlorschwefel zum Schwefelkohlenstoff bewirkt keine anderen Schädigungen.

Nachtrag.

Bekanntmachung vom 28. Juli 1902, die Schlachtvieh- und Fleischbeschau betreffend.

Anweisung für die Probenentnahme zur chemischen Untersuchung von Fleisch einschließlich Fett, sowie für die Vorprüfung zubereiteter Fette.

A. Probenentnahme zur chemischen Untersuchung von Fleisch, ausgenommen zubereitete Fette.

(Vergl. §§ 11 bis 14 und 16 der Ausführungsbestimmungen D.)

Die Probenentnahme geschieht, soweit angängig, durch den mit der Untersuchung betrauten Chemiker, sonst durch den als Beschauer bestellten approbierten Tierarzt.

I. **Die Auswahl der Proben** geschieht nach folgenden Grundsätzen:

1. Bei frischem Fleische (§ 13 Abs. 2 der Ausführungsbestimmungen D):

Es ist von jedem verdächtigen Tierkörper eine Durchschnittsprobe in der Weise zu entnehmen, daß an mehreren (etwa 3—5) Stellen Proben im Gesamtgewichte von etwa 500 g abgetrennt werden. Die einzelnen Proben sind möglichst der Außenseite in Form dicker Muskelstücke an saftigen Stellen des Tierkörpers zu entnehmen.

2. Bei zubereitetem Fleische:

a) Zur Feststellung, ob dem Verbote des § 5 Nr. 2 der Ausführungsbestimmungen D zuwider Pferdefleisch unter falscher Bezeichnung einzuführen versucht wird, ist aus jedem verdächtigen Fleischstück eine Durchschnittsprobe im Gesamtgewichte von 500 g zu entnehmen, wobei möglichst Stellen mit fetthaltigem Bindegewebe auszusuchen sind.

b) Zur Untersuchung, ob das Fleisch mit einem der im § 5 Nr. 3 der Ausführungsbestimmungen D verbotenen Stoffe behandelt worden ist, sind die Proben nach folgenden Grundsätzen zu entnehmen:

α) Durchschnittsproben im Gesamtgewichte von 500 g sind zu entnehmen:

Bei Sendungen von Schinken unter 10 Stück und bei Sendungen von Speck nur aus etwaigen verdächtigen Stücken, bei Sendungen von Därmen nur aus etwaigen verdächtigen Packstücken, bei allen sonstigen Sendungen, sofern sie gleichartig im Sinne des § 12 Abs. 3 der Ausführungsbestimmungen D sind, aus den nach den Grundsätzen des § 14 Abs. 4 ebenda auszuwählenden Fleischstücken und, sofern die Sendungen nicht gleichartig sind, aus jedem einzelnen Fleischstücke.

Führt die chemische Untersuchung auch nur bei einer Probe aus einer gleichartigen Sendung zu einer Beanstandung, so sind Proben aus allen Fleisch- bezw. Packstücken dieser Sendung zu entnehmen (vergl. § 12 Abs. 4, 5 und 6 ebenda).

Die Durchschnittsprobe ist, abgesehen von Därmen, so auszuwählen, daß neben möglichst großen Flächen der Außenseite auch tiefere Fleisch- oder Fettschichten mitgenommen werden.

Sind an der Außenseite Anzeichen von Konservierungsmitteln wahrnehmbar, so sind diese Stellen bei der Probenentnahme zu berücksichtigen.

β) Bei Fleisch, welches von Pökellake eingeschlossen ist oder äußerlich die Anwendung von Konservesalz erkennen läßt, wird außerdem eine Probe der Lake (mindestens 200 ccm) oder, wenn möglich, des Salzes (bis zu 50 g) entnommen.

II. **Die weitere Behandlung der Proben** geschieht nach folgenden Grundsätzen:

1. Die Proben sind dergestalt zu kennzeichnen, daß ohne weiteres festgestellt werden kann, aus welchen Packstücken sie entnommen wurden.

2. In einem besonderen Schriftstücke sind genaue Angaben zu machen über die Herkunft und Abstammung des Fleisches sowie über den Umfang der Sendung, der die Proben entnommen wurden. Werden bei der Probenentnahme besondere Beobachtungen gemacht, welche vermuten lassen, daß das Fleisch unter das Verbot im § 5 Nr. 2 und 3 der Ausführungsbestimmungen D fällt, oder wurde die Probenentnahme auf Grund derartiger Beobachtungen veranlaßt, so ist eine Angabe hierüber gleichfalls in das Schriftstück aufzunehmen. Bei gesalzenem Fleische ist zugleich anzugeben, ob dasselbe in Pökellake oder Konservesalz eingehüllt lag.

3. Zur Verpackung sind sorgfältig gereinigte und gut verschlossene Gefäße aus Porzellan, Steingut, glasiertem Ton oder Glas zu verwenden; in Ermangelung solcher Gefäße dürfen auch Umhüllungen von starkem Pergamentpapier zur Verwendung gelangen.

4. Die Aufbewahrung oder Versendung der Pökellake erfolgt in gut gereinigten, dann getrockneten und mit neuen Korken versehenen Flaschen aus farblosem Glase.

4. Konservesalz wird ebenfalls in Glasgefäßen aufbewahrt und verschickt.

5. Die Proben sind, sofern nicht ihre Beseitigung infolge Verderbens notwendig wird, so lange in geeigneter Weise aufzubewahren, bis die Entscheidung über die zugehörige Sendung getroffen ist.

B. Probenentnahme zur chemischen Untersuchung zubereiteter Fette.

(Vergl. §§ 15 und 16 der Ausführungsbestimmungen D.)

1. Auf die Probenentnahme findet die Bestimmung unter A Abs. 1 Anwendung. Ausnahmsweise können hiermit andere Personen, welche genügende Kenntnisse nachgewiesen haben, betraut werden.

2. Durchschnittsproben im Gesamtgewichte von 250 g sind zu entnehmen:

a) wenn die Sendung aus einem oder zwei Packstücken besteht, oder wenn sie aus mehr als zwei Packstücken besteht, ohne daß eine gleichartige Sendung im Sinne des § 12 Abs. 3 der Ausführungsbestimmungen D vorliegt, aus jedem Packstücke;

b) wenn die Sendung aus mehr als zwei Packstücken besteht und im vorgenannten Sinne gleichartig ist, aus den gemäß § 15 Abs. 5 ebenda auszuwählenden Packstücken;

c) wenn die Untersuchung bei einer Probe einer gleichartigen Sendung zu einer Beanstandung geführt hat, gemäß § 12 Abs. 4, 5 und 6 ebenda aus allen Packstücken dieser Sendung.

Die Durchschnittsproben sind an mehreren Stellen des Packstücks zu entnehmen; zweckmäßig bedient man sich hierbei eines Stechbohrers aus Stahl.

3. Die Durchnittsproben sind dergestalt zu kennzeichnen, daß ohne weiteres festgestellt werden kann, aus welchen Packstücken sie entnommen wurden.

4. In einem besonderen Schriftstücke sind genaue Angaben zu machen über die Herkunft und Abstammung des Fettes, über den Umfang der Sendung, der die Proben entnommen wurden, über die bei der Entnahme der Probe gemachten

Beobachtungen und schließlich darüber, ob die Probenentnahme zur ständigen Kontrolle oder auf Grund eines besonderen Verdachts stattfand.

Außerdem ist den Proben eine kurze Angabe über das Ergebnis der Vorprüfung beizufügen.

5. Die Aufbewahrung oder Versendung der Proben erfolgt in gut verschlossenen und sorgfältig gereinigten Gefäßen aus Porzellan, glasiertem Ton, Steingut (Salbentöpfe der Apotheker) oder von dunkelgefärbtem Glas, welche möglichst luft- und lichtdicht zu verschließen sind.

6. Die Proben sind so lange aufzubewahren, bis die Entscheidung über die zugehörige Sendung getroffen ist.

C. Vorprüfung zubereiteter Fette.

(Vergl. § 15 Abs. 2 und § 16 der Ausführungsbestimmungen D.)

Die Packstücke müssen den Angaben in den Begleitpapieren entsprechen und die für den Handelsverkehr vorgeschriebene Bezeichnung tragen („Margarine", „Kunstspeisefett").

Die Fette müssen ein der betreffenden Gattung im unverdorbenen und unverfälschten Zustande zukommendes allgemeines Aussehen haben. Insbesondere ist auf Farbe, Konsistenz, Geruch und Geschmack Rücksicht zu nehmen.

Folgende Gesichtspunkte müssen hierbei besonders beobachtet werden:

1. Bei Gegenwart von Schimmelpilzen oder Bakterienkolonien ist festzustellen, ob diese
   a) als unwesentliche örtliche äußere Verunreinigung (z. B. infolge kleiner Schäden der Verpackung),
   b) als wesentlicher äußerer Überzug der Fettmasse, oder
   c) als Wucherungen im Innern des Fettes
   vorliegen.
2. Bei der Beurteilung der Farbe ist darauf zu achten, ob das Fett eine ihm nicht eigentümliche Färbung oder eine Verfärbung aufweist, oder ob es sonst sinnlich wahrnehmbare fremde Beimengungen enthält.
3. Bei der Prüfung des Geruchs ist auf ranzigen, talgigen, öligen, sauren, dumpfigen (mulstrigen, grabelnden), schimmeligen sowie faulig-ekelerregenden Geruch zu achten.
4. Bei der Prüfung des Geschmacks ist festzustellen, ob ein bitterer oder ein allgemein ekelerregender Geschmack vorliegt. Auch ist darauf zu achten, ob fremde Beimengungen durch den Geschmack erkannt werden können.
5. Ist Schimmelgeruch oder -geschmack festgestellt, so ist zu prüfen, ob derselbe nur von geringfügigen äußeren Verunreinigungen des Fettes oder des Packstücks herrührt.

Anweisung für die chemische Untersuchung von Fleisch und Fetten.

Die chemische Untersuchung von Fleisch ausschließlich zubereiteter Fette wird nach dem ersten Abschnitte, diejenige von zubereiteten Fetten nach dem zweiten Abschnitte dieser Anweisung ausgeführt.

Erster Abschnitt.

Untersuchung von Fleisch ausschließlich zubereiteter Fette.

(Vergl. §§ 11 bis 14 und 16 der Ausführungsbestimmungen D.)

Proben, bei denen ein bestimmter Verdacht vorliegt, sind zunächst auf den Verdachtsgrund zu untersuchen.

I.

Bei der Untersuchung auf Grund von § 5 Nr. 2 der Ausführungsbestimmungen D kommt für die chemische Untersuchung zur Zeit lediglich der Nach-

weis von Pferdefleisch in Frage. Dieser ist in der Regel nach den folgenden Verfahren unter 1 und 2 zu erbringen. Für den Fall, daß nach diesen beiden Verfahren einander widersprechende Ergebnisse erhalten werden, ist nach dem Verfahren unter 3 weiter zu untersuchen. Das Ergebnis des letzteren gibt dann den Ausschlag.

1. Verfahren, welches auf der Bestimmung des Brechungsvermögens des Pferdefettes beruht.

Aus Stücken von 50 g möglichst mit fetthaltigem Bindegewebe durchsetztem Fleische wird das Fett durch Ausschmelzen bei 100° oder, falls dies nicht möglich ist, nach dem Trocknen des Fleisches durch Ausziehen mit Petroleumäther gewonnen und im Butterrefraktometer der Firma Karl Zeiss, optische Werkstatt in Jena (siehe die Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen, Centralblatt für das Deutsche Reich 1898 S. 201 ff.) bei 40° geprüft. Wenn die erhaltene Refraktometerzahl den Wert 51.5 übersteigt, so ist auf die Gegenwart von Pferdefleisch zu schließen.

2. Verfahren, welches auf der Bestimmung des Glykogens beruht.

Diese Bestimmung zerfällt in drei Teile.

a) Bestimmung des Glykogens. Siehe S. 89!

b) Bestimmung des Zuckers (Traubenzucker).

100 g von anhaftendem Fette möglichst befreites, fein zerhacktes Fleisch werden mit der fünffachen Menge destilliertem Wasser 2 Minuten gekocht und die Masse dann durch ein Koliertuch filtriert. Der auf dem Tuche verbleibende Rückstand wird gut ausgepreßt, in einer Reibschale gründlich verrieben, darauf noch zweimal mit geringeren Mengen Wasser ausgekocht und weiter wie vorstehend behandelt. Nachdem man den schließlich verbliebenen Rückstand gut ausgepreßt hat, dampft man die vereinigten Filtrate auf dem Wasserbade auf weniger als 100 ccm ein und filtriert darauf durch gewöhnliches Filtrierpapier. Das klare Filtrat wird mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und auf 150 ccm aufgefüllt. In einem abgemessenen Teile dieser Lösung wird der Traubenzucker unter sinngemäßer Anwendung des Verfahrens unter I 1a der Anlage B der Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetze vom 27. Mai 1896 bestimmt (Centralblatt für das Deutsche Reich 1896 S. 264).

c) Bestimmung der fettfreien Trockensubstanz. Siehe S. 90!

3. Verfahren, welches auf der Bestimmung der Jodzahl beruht.

Dieses Verfahren beruht auf der Prüfung des zwischen den Muskelfasern abgelagerten Fettes. Aus Stücken von 100—200 g möglichst mit fetthaltigem Bindegewebe durchsetztem Fleische wird das Fett in gleicher Weise wie beim Verfahren unter 1 gewonnen und seine Jodzahl nach der im zweiten Abschnitt unter III gegebenen Anweisung bestimmt. Unter den vorliegenden Umständen ist die Anwesenheit von Pferdefleisch als erwiesen anzusehen, wenn die Jodzahl des Fettes 70 und mehr beträgt.

II.

Bei der Untersuchung auf verbotene Zusätze (§ 5 Nr. 3 der Ausführungsbestimmungen D) ist nach der folgenden Anweisung zu verfahren:

Liegt ein Anhalt dafür vor, daß ein bestimmter verbotener Stoff zugesetzt worden ist, so ist zunächst auf diesen zu untersuchen. Im übrigen ist auf die nachstehend unter 1 angeführten Stoffe in allen Fällen zu untersuchen. Verläuft diese Untersuchung ergebnislos, so ist mindestens noch auf einen der übrigen Stoffe je nach Lage des Falles zu prüfen.

Wird einer der genannten Stoffe gefunden, so braucht auf die übrigen nicht weiter untersucht zu werden.

Für die Untersuchung werden etwa 200 g jeder Durchschnittsprobe möglichst fein zerkleinert, gut durchgemischt und von der Mischung die angegebenen Mengen für die Einzelprüfungen verwendet.

Bei Untersuchungen von Pökellake und von Konservesalz finden die unten angegebenen Vorschriften sinngemäße Anwendung. Die Untersuchung der Lake und des Konservesalzes hat derjenigen des Fleisches voranzugehen.

1. Nachweis von Borsäure und deren Salzen.

Der Nachweis der Borsäure oder deren Salze in der Fleischmasse wird in folgender Weise ausgeführt:

30 g der zerkleinerten Fleischmasse werden in einer Platinschale mit 5 ccm einer gesättigten Natriumkarbonatlösung gut durchgemischt, getrocknet und verascht. Die erhaltene Asche wird in wenig Salzsäure gelöst und mit letzterer ein Streifen Curcumapapier befeuchtet, den man auf einem Uhrglase bei 100° trocknet. — Entsteht hierbei auf dem Curcumapapiere an der benetzten Stelle eine rote Färbung, die durch Auftragen eines Tropfens Natriumkarbonatlösung in Blau übergeht, so ist Borsäure nachgewiesen. Der übrige Teil der alkalisch gemachten Aschenlösung wird eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure schwach angesäuert, die Flüssigkeit in eine Woulffsche Flasche gebracht, mit Methylalkohol versetzt, Wasserstoff durchgeleitet und letzterer angezündet; bei Gegenwart von Borsäure brennt er mit grün gesäumter Flamme.

2. Nachweis von Formaldehyd.

30 g der zerkleinerten Fleischmasse werden in einem Kolben von etwa 500 ccm Inhalt mit einer Mischung von 200 ccm Wasser und 10 ccm einer wäßrigen 25 proz. Lösung von Phosphorsäure übergossen. Von dem Gemenge destilliert man nach halbstündigem Stehen etwa 40 ccm ab. 10 ccm des Destillats werden mit 1 ccm einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung vermischt. Die Anwesenheit von Formaldehyd bewirkt Rotfärbung. Tritt letztere nicht ein, so bedarf es einer weiteren Prüfung nicht. Im anderen Falle wird der Rest des Destillats mit Ammoniakflüssigkeit im Überschusse versetzt und eingedampft. Bei Gegenwart von Formaldehyd hinterbleiben charakteristische Kristalle von Hexamethylentetramin. Diese werden in ein paar Tropfen Wasser gelöst, von der Lösung je ein Tropfen auf einen Objektträger gebracht und mit den beiden folgenden Reagentien geprüft:

1. mit Quecksilberchlorid im Überschusse. Es entsteht hierbei sofort ein regulärer kristallinischer Niederschlag; bald sieht man drei- und mehrstrahlige Sterne, später Oktaeder. Letztere entstehen in großer Menge bei einer Konzentration von 1 : 10000, aber auch noch sehr deutlich bei 1 : 100000.

2. mit Kaliumquecksilberjodid und ein wenig verdünnter Salzsäure. Es bilden sich hexagonale, sechsseitige hellgelb gefärbte Sterne; bei einer Konzentration von 1 : 10000 noch sehr deutlich.

Die Gegenwart von Formaldehyd darf als erwiesen nur betrachtet werden, wenn der erhaltene kristallinische Rückstand die beiden vorstehend beschriebenen Reaktionen zeigt.

3. Nachweis von schwefliger Säure und deren Salzen und von unterschwefligsauren Salzen.

a) 30 g der zerkleinerten Fleischmasse werden mit 200 ccm ausgekochtem Wasser in einem Destillierkolben von etwa 500 ccm Inhalt unter Zusatz von Natriumkarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaktion angerührt. Nach einstündigem Stehen wird der Kolben mit einem zweimal durchbohrten Stopfen verschlossen, durch welchen zwei Glasröhren in das Innere des Kolbens führen. Die erste Röhre reicht bis auf den Boden des Kolbens, die zweite nur bis in den Hals. Die letztere Röhre führt zu einem Liebigschen 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 verdrängt ist, bringt dann in die Peligotsche Röhre 50 ccm Jodlösung (erhalten durch Auflösen von 5 g reinem Jod und 7.5 g

Kaliumjodid in Wasser zu 1 Liter), lüftet den Stopfen des Destillierkolbens und läßt, ohne das Einströmen der Kohlensäure zu unterbrechen, 10 ccm einer wäßrigen, 25 proz. Lösung von Phosphorsäure einfließen. Alsdann schließt man den Stopfen wieder, erhitzt den Kolbeninhalt vorsichtig und destilliert unter stetigem Durchleiten von Kohlensäure die Hälfte der wäßrigen Lösung ab. 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 Baryumchloridlösung (1 Teil kristallisiertes Baryumchlorid in 10 Teilen destilliertem Wasser gelöst). Im vorliegenden Falle ist eine Wägung des so erhaltenen Baryumsulfats nicht unbedingt erforderlich. Liegt jedoch ein besonderer Anlaß vor, den Niederschlag zur Wägung zu bringen, so läßt man ihn absetzen und prüft durch Zusatz eines Tropfens Baryumchloridlösung zu der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit, ob die Schwefelsäure vollständig ausgefällt ist. Hierauf kocht man das Ganze nochmals auf, läßt dasselbe 6 Stunden 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.

Lieferte die Prüfung ein positives Ergebnis, so ist als erwiesen anzusehen, daß entweder schweflige Säure, schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze angewendet sind. Liegt ein Anlaß vor, festzustellen, ob die schweflige Säure unterschwefligsauren Salzen entstammt, so ist in folgender Weise zu verfahren:

b) 50 g der zerkleinerten Fleischmasse werden mit 200 ccm Wasser und Natriumkarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaktion unter wiederholtem Umrühren in einem Becherglase eine Stunde ausgelaugt. Nach dem Abpressen der Fleischteile wird der Auszug filtriert, mit Salzsäure stark angesäuert und unter Zusatz von 5 g reinem Natriumchlorid aufgekocht. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und so lange ausgewaschen, bis im Waschwasser weder schweflige Säure noch Schwefelsäure nachweisbar sind. Alsdann löst man den Niederschlag in 25 ccm 5 proz. Natronlauge, fügt 50 ccm gesättigtes Bromwasser hinzu und erhitzt bis zum Sieden. Nunmehr wird mit Salzsäure angesäuert und filtriert. Das vollkommen klare Filtrat gibt bei Gegenwart von unterschwefligsauren Salzen im Fleische auf Zusatz von Baryumchloridlösung sofort eine Fällung von Baryumsulfat.

4. Nachweis von Fluorwasserstoff und dessen Salzen.

25 g der zerkleinerten Fleischmasse werden in einer Platinschale mit einer hinreichenden Menge Kalkmilch durchgeknetet. Alsdann trocknet man ein, verascht und gibt den Rückstand nach dem Zerreiben in einen Platintiegel, befeuchtet das Pulver mit etwa drei Tropfen Wasser und fügt 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Sofort nach dem Zusatze der Schwefelsäure wird der behufs Erhitzens auf eine Asbestplatte gestellte Platintiegel mit einem großen Uhrglase bedeckt, das auf der Unterseite in bekannter Weise mit Wachs überzogen und beschrieben ist. Um das Schmelzen des Wachses zu verhüten, wird in das Uhrglas ein Stückchen Eis gelegt.

Der Nachweis von Fluorwasserstoff ist als erbracht anzusehen, sobald das Glas sich an den beschriebenen Stellen angeätzt zeigt.

5. Nachweis von Salizylsäure und deren Salzen.

50 g der zerkleinerten Fleischmasse werden mit 200 ccm einer 1 proz. Natriumkarbonatlösung zunächst eine Stunde kalt ausgelaugt, darauf zum Sieden

erhitzt, mit Salzsäure angesäuert und nach Zusatz von 5 g Natriumchlorid abgepreßt und filtriert. Das Filtrat ist alsdann mit Natriumkarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaktion zu versetzen, auf 30 ccm einzuengen und nötigenfalls nochmals zu filtrieren. Die mit Schwefelsäure angesäuerte Flüssigkeit wird mit Eisenchloridlösung versetzt. Eine Violettfärbung zeigt Salizylsäure an.

6. Chlorsaure Salze.

30 g der zerkleinerten Fleischmasse werden mit 100 ccm Wasser eine Stunde lang kalt ausgelaugt, alsdann bis zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten wird die wäßrige Flüssigkeit abfiltriert und mit Silbernitratlösung im Überschusse versetzt. 50 ccm der von dem durch Silbernitrat entstandenen Niederschlage abfiltrierten klaren Flüssigkeit werden mit 2 ccm einer 10 proz. Lösung von schwefligsaurem Natrium und 2 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt und hierauf bis zum Kochen erhitzt. Ein hierbei entstehender Niederschlag, der sich auf erneuten Zusatz von kochendem Wasser nicht löst und aus Chlorsilber besteht, zeigt die Gegenwart chlorsaurer Salze an.

7. Nachweis von Farbstoffen oder Farbstoffzubereitungen.

Je 20 g der zerkleinerten Fleischmassen werden:

a) mit 40 ccm einer schwach angesäuerten Mischung aus gleichen Teilen Glyzerin und Wasser,

b) mit 40 ccm einer wäßrigen 4 proz. Lösung von Natriumsalizylat in einem Becherglase $^1/_2$ Stunde unter bisweiligem Umrühren im siedenden Wasserbade erhitzt; alsdann wird abgepreßt und klar filtriert. Ist das eine oder sind beide Filtrate rot gefärbt, so liegen künstlich zugesetzte Farbstoffe vor. Das Filtrat a läßt nach Übersättigung mit Ammoniakflüssigkeit und Zusatz von Alaunlösung bei mehrstündigem Stehen in einem Glaszylinder etwa vorhandenes Karmin durch einen rot gefärbten Bodensatz erkennen. Zum Nachweise von Teerfarbstoffen wird ein Faden aus ungebeizter Wolle mit einem Teile der gefärbten Auszüge und mit 10 ccm einer 10 proz. Kaliumbisulfatlösung längere Zeit gekocht. Bei Gegenwart von Teerfarbstoffen wird der Faden rot gefärbt und behält die Färbung auch beim Auswaschen mit Wasser.

Schlußbericht.

Nach Beendigung der Untersuchung ist der Ausfall derselben dem zum Beschauer bestellten Tierarzte schriftlich mitzuteilen.

Zweiter Abschnitt.

Untersuchung von zubereiteten Fetten.

(Vergl. §§ 15 und 16 der Ausführungsbestimmungen D.)

Proben, bei denen ein bestimmter Verdacht vorliegt, sind zunächst auf den Verdachtsgrund zu untersuchen.

Sobald sich bei der Untersuchung eines Fettes herausstellt, daß dasselbe nach Maßgabe der im folgenden unter I angegebenen Prüfungen einer der im § 15 Abs. 3 unter a bis d der Ausführungsbestimmungen D aufgeführten Bestimmungen nicht entspricht, so ist von einer weiteren Untersuchung des Fettes abzusehen.

Eine jede Durchschnittsprobe ist vor der Vornahme der einzelnen Prüfungen gut durchzumischen und für sich zu untersuchen.

I. Allgemeine Gesichtspunkte.

1. Bei der Prüfung, ob äußerlich am Fette wahrnehmbare Merkmale auf eine Verfälschung oder Nachahmung oder sonst auf eine vorschriftswidrige Beschaffenheit hinweisen, ist auf Farbe, Konsistenz, Geruch und Geschmack zu achten. Dabei sind die folgenden Gesichtspunkte zu berücksichtigen.

Bei der Beurteilung der Farbe ist darauf zu achten, ob das Fett eine ihm nicht eigentümliche Färbung oder eine Verfärbung aufweist oder fremde Beimengungen enthält.

Bei der Prüfung des Geruchs ist auf ranzigen, talgigen, öligen, sauren, dumpfigen (mulstrigen, grabelnden), schimmeligen, sowie faulig-ekelerregenden Geruch zu achten. Die Fette sind hierzu vorher zu schmelzen.

Bei der Prüfung des Geschmacks ist festzustellen, ob ein bitterer oder ein allgemein ekelerregender Geschmack vorliegt. Auch ist darauf zu achten, ob fremde Beimengungen durch den Geschmack erkannt werden können.

2. Margarineproben sind auf die Anwesenheit des vom Bundesrat in Ausführung des Gesetzes vom 15. Juni 1897, betreffend den Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmittel, vorgeschriebenen Erkennungsmittels (Sesamöl) — Reichs-Gesetzbl. 1897 S. 591 — zu prüfen. Die Ausführung der Untersuchung geschieht nach der in diesem Abschnitte unter III angeführten Anweisung.

3. Bei Schweineschmalz ist die refraktometrische Prüfung mit einem Zeiss-Wollnyschen Refraktometer mit besonderer Thermometereinteilung auszuführen. Ergibt diese Prüfung einen auffallend großen negativen (−) Wert oder einen größeren positiven (+) Wert als 1.3 (+ 1.3), so ist das Fett eingehender auf entsprechende Verfälschungen zu untersuchen. Die Ausführung der refraktometrischen Prüfung geschieht nach der in diesem Abschnitte unter III angegebenen Anweisung.

4. Wenn die nach Abs. I unter 1 bis 3 ausgeführten Untersuchungen einen Beanstandungsgrund nicht ergeben haben, so ist in Ausführung des § 15 Abs. 3 unter d der Ausführungsbestimmungen D zu prüfen:

a) ob Fette, welche unter das Gesetz, betreffend die Schlachtvieh- und Fleischbeschau, vom 3. Juni 1900 fallen, unter einer für Pflanzenfette üblichen Bezeichnung oder als Butter, Butterschmalz u. dergl. eingeführt werden — jedoch nur, wenn ein bestimmter Verdacht vorliegt;
b) ob das Fett anderweitig verfälscht oder verdorben ist;
c) ob es unter das Verbot des § 3 des Gesetzes vom 15. Juni 1897 (Reichs-Gesetzbl. S. 475) fällt;
d) ob es einen der im § 5 Nr. 3 der Ausführungsbestimmung D verbotenen Stoffe enthält.

Die Untersuchungen zu Abs. 4 unter a bis c sind nach den im zweiten Abschnitte unter III aufgestellten Bestimmungen auszuführen.

Die Untersuchung zu Abs. 4 unter d geschieht nach der im zweiten Abschnitte unter II gegebenen Anweisung.

Die Anzahl der zu untersuchenden Proben für die unter Abs. 4 angeführten Prüfungen richtet sich nach dem letzten Absatze des § 15 der Ausführungsbestimmungen D.

II. Untersuchung der Fette auf die im § 5 Nr. 3 der Ausführungsbestimmungen D verbotenen Zusätze.

Sofern nicht ein besonderer Verdachtsgrund vorliegt (Zweiter Abschnitt Abs. 1), ist in allen Fällen auf die nachstehend unter 1 angeführten Stoffe zu untersuchen. Verläuft diese Untersuchung ergebnislos, so ist mindestens noch auf einen der übrigen Stoffe je nach Lage des Falles zu prüfen.

1. Nachweis von Borsäure und deren Salzen.

10 g Fett werden mit 20 ccm alkoholischer Kalilauge (13 g Kaliumhydroxyd in 100 ccm Alkohol von 70 Raumprozenten) verseift. Die Seifenlösung wird in einer Platinschale eingedampft und verascht. Die Asche ist nach dem ersten Abschnitte gemäß II unter 1 weiter zu behandeln. Bei der Untersuchung der Margarine kann das beim Schmelzen dieses Fettes sich absetzende Wasser sogleich auf Borsäure geprüft werden.

2. Nachweis von Formaldehyd.

50 g Fett werden in einem Kolben von etwa 500 ccm Inhalt mit 50 ccm Wasser versetzt und erwärmt. Nachdem das Fett geschmolzen ist, destilliert man

unter Einleiten von Wasserdampf 25 ccm Flüssigkeit ab. Das Destillat ist nach dem ersten Abschnitte gemäß I unter 2 weiter zu behandeln.

3. Nachweis von Alkali- und Erdalkali-Hydroxyden und -Karbonaten.

30 g geschmolzenes Fett werden mit der gleichen Menge Wasser in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben von etwa 500 ccm Inhalt vermischt. In das Gemisch wird $^1/_2$ Stunde lang strömender Wasserdampf eingeleitet. Nach dem Erkalten wird der wäßrige Auszug filtriert.

b) Das zurückbleibende Fett wird darauf nach Zusatz von 5 ccm konzentrierter Salzsäure in gleicher Weise, wie unter a angegeben, behandelt.

Alsdann ist das klare Filtrat von a auf 25 ccm einzudampfen und nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure anzusäuern. Bei Gegenwart von Alkaliseife scheidet sich Fettsäure aus, die mit Äther auszuziehen und nach dem Verdunsten desselben als solche zu kennzeichnen ist. Entsteht jedoch beim Ansäuern eine in Äther schwer lösliche oder gelblich-weiße Abscheidung, so ist diese gegebenenfalls nach der folgenden Ziffer 4 unter b auf Schwefel weiter zu prüfen.

Das klare Filtrat von b wird durch Zusatz von Ammoniakflüssigkeit und Ammoniumkarbonatlösung auf alkalische Erden geprüft.

4. Nachweis von schwefliger Säure und deren Salzen und von unterschwefligsauren Salzen.

a) Zur Bestimmung der schwefligen Säure und der schwefligsauren Salze werden 50 g geschmolzenes Fett in einem Destillierkolben von 500 ccm Inhalt mit 50 ccm Wasser vermischt. Der Kolben wird darauf mit einem dreimal durchbohrten Stopfen verschlossen, durch welchen drei Glasröhren in das Innere des Kolbens führen. Von diesen reichen zwei Röhren bis auf den Boden des Kolbens, die dritte nur bis in den Hals. Die letztere Röhre führt zu einem Liebigschen Kühler; an diesen schließt sich luftdicht mittels durchbohrten Stopfens eine kugelig aufgeblasene U-Röhre (sogenannte Peligotsche Röhre).

Man leitet durch die eine der bis auf den Boden des Kolbens führenden Glasröhren Kohlensäure, bis alle Luft aus dem Apparate verdrängt ist, bringt dann in die Peligotsche Röhre 50 ccm Jodlösung (erhalten durch Auflösen von 5 g reinem Jod und 7.5 g Kaliumjodid in Wasser zu 1 Liter), lüftet den Stopfen des Destillationskolbens und läßt, ohne das Einströmen der Kohlensäure zu unterbrechen, 10 ccm einer wäßrigen 25 proz. Lösung von Phosphorsäure hinzufließen. Alsdann leitet man durch die dritte Glasröhre Wasserdampf ein und destilliert unter stetigem Durchleiten von Kohlensäure 50 ccm über. Darauf verfährt man weiter, wie im ersten Abschnitte unter II, 3a angegeben ist.

Lieferte die Prüfung ein positives Ergebnis, so ist es als erwiesen anzusehen, daß entweder schweflige Säure, schwefligsaure oder unterschwefligsaure Salze angewendet sind. Liegt ein Anlaß vor, festzustellen, ob die schweflige Säure unterschwefligsauren Salzen entstammt, so ist in folgender Weise zu verfahren:

b) 50 g geschmolzenes Fett werden mit der gleichen Menge Wasser in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben von etwa 500 ccm Inhalt vermischt. In das Gemisch wird eine halbe Stunde lang strömender Wasserdampf eingeleitet, der wäßrige Auszug nach dem Erkalten filtriert und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Entsteht hierbei eine in Äther schwer lösliche Abscheidung, so wird diese auf Schwefel untersucht. Zu dem Zwecke wird der abfiltrierte und gewaschene Bodensatz nach den im ersten Abschnitt unter II, 3b gegebenen Bestimmungen weiter behandelt.

5. Nachweis von Fluorwasserstoff und dessen Salzen.

30 g geschmolzenes Fett werden mit der gleichen Menge Wasser in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben von etwa 500 ccm Inhalt vermischt. In das Gemisch wird $^1/_2$ Stunde lang strömender Wasserdampf eingeleitet, der wäßrige Auszug nach dem Erkalten filtriert und das Filtrat ohne Rücksicht auf

eine etwa vorhandene Trübung mit Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt. Nach dem Absetzen und Abfiltrieren wird der Rückstand getrocknet, zerrieben, in einen Platintiegel gegeben und alsdann nach der Vorschrift im ersten Abschnitt unter II, 4 weiter behandelt.

6. Nachweis von Salizylsäure und deren Salzen.

Der Nachweis der Salizylsäure und deren Salze geschieht nach der unter III gegebenen Anweisung.

7. Nachweis von fremden Farbstoffen.

Die Gegenwart fremder Farbstoffe erkennt man durch Auflösen des geschmolzenen Fettes in etwa der doppelten Menge absolutem Alkohol. Bei künstlich gefärbten Fetten bleibt die erkaltete alkoholische Lösung deutlich gelb oder rötlich gelb gefärbt.

Zum Nachweise bestimmter Teerfarbstoffe werden 2—3 g Fett in 5 ccm Äther gelöst und die Lösung in einem Probierröhrchen mit 5 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.125 kräftig geschüttelt. Bei Gegenwart gewisser Azofarbstoffe ist die unten sich absetzende Salzsäureschicht deutlich rot gefärbt.

III. Untersuchung der Fette auf ihre Abstammung und Unverfälschtheit bezw. darauf, ob sie den Anforderungen des Reichsgesetzes vom 15. Juni 1897 entsprechen.

Zu diesem Zwecke sind die Verfahren der „Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen" anzuwenden, welche auf Grund des § 12 Ziffer 2 des Gesetzes vom 15. Juni 1897 durch Bekanntmachung des Reichskanzlers vom 1. April 1898 (Centralblatt für das Deutsche Reich 1898 S. 201 bis 216) erlassen wurde.

Von diesen Verfahren sind außer der Bestimmung des Brechungsvermögens die Bestimmung der Jodzahl und die Prüfungen auf Pflanzenöle in allen Fällen auszuführen (III B 4 unter b, g, i und l der „Anweisung"). Die Prüfung auf die Anwesenheit von Baumwollsamenöl ist in folgender Weise auszuführen:

5 ccm Fett werden mit der gleichen Raummenge Amylalkohol und 5 ccm einer 1 proz. Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff in einem weiten, mit Korkverschluß und weitem Steigrohre versehenen Reagenzglase etwa $^1/_4$ Stunde lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Tritt eine Färbung nicht ein, so setzt man nochmals 5 ccm der Schwefellösung zu und erhitzt von neuem $^1/_4$ Stunde lang. Eine deutliche Rotfärbung der Flüssigkeit kann durch die Gegenwart von Baumwollsamenöl bedingt sein.

Wenn die vorhergehenden Prüfungen darauf hinweisen, daß eine Verfälschung mit Pflanzenölen stattgefunden hat, so ist die Untersuchung auf Phytosterin anzustellen.

Die Prüfung auf das Vorhandensein von Phytosterin ist in folgender Weise auszuführen:

100 g Fett werden in einem Kolben von 1 Liter Inhalt auf dem Wasserbade geschmolzen und mit 200 ccm alkoholischer Kalilauge, welche in 1 Liter Alkohol von 70 Volumprozenten 200 g Kaliumhydroxyd enthält, auf dem kochenden Wasserbade am Rückflußkühler verseift. Nach beendeter Verseifung, die etwa $^1/_2$ Stunde Zeit erfordert, wird die Seifenlösung mit 600 ccm Wasser versetzt und nach dem Erkalten in einem Schütteltrichter viermal mit Äther ausgeschüttelt. Zur ersten Ausschüttelung verwendet man 800 ccm, zu den folgenden je 400 ccm Äther. Aus diesen Auszügen wird der Äther abdestilliert und der Rückstand nochmals mit 10 ccm obiger Kalilauge 5 bis 10 Minuten im Wasserbade erhitzt, die Lösung mit 20 ccm Wasser versetzt und nach dem Erkalten zweimal mit je 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird viermal mit je 10 ccm Wasser gewaschen, danach durch ein trocknes Filter filtriert und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird in ein Glasschälchen gebracht und darin

bei 100° getrocknet. Darauf setzt man 2 bis 3 ccm Essigsäureanhydrid hinzu, erhitzt, unter Bedeckung des Schälchens mit einem Uhrglase, auf dem Drahtnetze etwa $^1/_2$ Minute lang zum Sieden und verdunstet den Überschuß des Essigsäureanhydrids auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird vier- bis fünfmal aus geringen Mengen, etwa 1 bis 1.5 ccm, absolutem Alkohol umkristallisert und von der dritten Kristallisation ab jedesmal der Schmelzpunkt bestimmt. Schmilzt das letzte Kristallisationsprodukt erst bei 117° (korrigierter Schmelzpunkt) oder höher, so ist der Nachweis von Pflanzenöl als erwiesen zu betrachten.

Bei der Untersuchung von Margarineproben ist die Bestimmung der Jodzahl und die Prüfung auf Pflanzenöle unbeschadet der Vorschrift im zweiten Abschnitte I unter 2 zu unterlassen.

Schlußbericht.

Nach Beendigung der Untersuchung ist der Ausfall derselben dem zum Beschauer bestellten Tierarzte schriftlich mitzuteilen.