

7. Die Frage, ob Bier-, Wein-, Spirit- 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 Brantwein 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 Lintner³ 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 (Prior²).

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, Chlorkalcium 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 Lintner⁴:

1. Die Extraktausbeute wird dadurch wesentlich vermindert; 2. der Gehalt der Würze an Protoiden 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 mehlig Beschaffenheit haben; vor allem aber muß ihr eine möglichst große Keimfähigkeit innewohnen. Die Gerste soll reich sein an Stärke, der Proteingehalt derselben soll aber nicht zu hoch sein.

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 König¹: 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. Lintner² führt für die mittlere Zusammensetzung guter Braugerste folgende Zahlen an:

			Sonstige			
Wasser	Protein	Stärke	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 mehlig. Stickstoff- (Chilisalpeter-) und Phosphorsäuredüngung erhöhen den N-Gehalt der Gerste; bei Braugersten ist aber ein niedriger N-Gehalt erwünscht. Fr. Farsky³ hat nachgewiesen, daß durch Beregnen der Gerste sowohl die Eiweißstoffe als auch die Kohlehydrate Zersetzungen unterliegen, und die Löslichkeit der organischen Stoffe zunimmt.

J. König⁴ teilt folgende von M. Märker ausgeführten Analysen von normaler und beregneter Gerste mit:

Gerste	Amide	Eiweiß		Maltose	Dextrin	Stärke	
		löslich	unlös.			löslich	unlös.
Normal	1.5 %	4.6	91.5	3.12	2.14	1.76	62.02
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 Amidon und Maltose, eine Abnahme von unlöslichem Eiweiß und Stärke statt.

Die Protein- oder Stickstoffsubstanzen der Gerste bestehen aus: Glutenskasein, Glutinfibrin, 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 Cuisinier¹ entdeckte Glykase wurde eingehend studiert von R. Géduld² 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. Stellwaag⁴ 13.62% freie Fettsäuren, 77.78% Neutralfett, 4.24% Lecithin und 6.08% Cholesterin bzw. Phytosterin gefunden.

Die Acidität eines wäßrigen Gerstenauszuges, welche früher ihrem Gehalte an Milchsäure zugeschrieben wurde, fand E. Prior⁵ 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 Ctrbl. 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 gemahlenden 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 Fehling'sche Lösung, 60 ccm Wasser, 25 ccm Zuckerlösung werden 2 Minuten lang gekocht etc. $\text{Dextrose} \times 0.9 = \text{Stärkemehl}$.

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 $\frac{1}{2}$ 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 $\frac{1}{4}$ Stunde ab und invertiert 200 ccm davon mit 15 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.125) wie oben. Bei der Zuckerbestimmung ist die in den zugesetzten 10 ccm Malzextrakt enthaltene Menge Kohlehydrate zu berücksichtigen.

Anstatt des Malzextraktes nimmt man, um sich eine Zuckerbestimmung zu ersparen, besser 0.05—0.1 g der nach Lintner jun. bereiteten Diastase. Siehe S. 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 $\frac{1}{2}$ - oder $\frac{1}{4}$ -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 $\text{N} \times 6.25 = \text{Eiweiß}$.

Kupferoxydhydrat zur Eiweißbestimmung nach Stutzer:

100 g CuSO_4 werden mit 5 Liter H_2O gelöst und 2.5 ccm Glycerin zugesetzt; dann füllt man das $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit so viel verdünnter NaOH , daß die Flüssigkeit eben alkalisch reagiert. Der Niederschlag wird abfiltriert, in einer Schale mit Wasser, das pro Liter 5 g Glycerin enthält, zerrieben und die letzten Spuren von Alkali durch wiederholtes Dekantieren und Filtrieren entfernt. Der zuletzt auf das Filter gebrachte Niederschlag wird endlich mit Wasser, dem 10 % Glycerin zugemischt ist, verrieben, so daß er eine gleichmäßige, mit einer Pipette aufsaugbare Masse bildet; in 10 ccm wird der Gehalt an $\text{Cu}(\text{OH})_2$ quantitativ bestimmt und das Ganze in gut verschließbare Flaschen gebracht. Die Masse soll in 10 ccm 0.3—0.4 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$ enthalten.

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 feingemahlten Kornes mit wenig Wasser zu einem dicken Brei, verdünnt auf 500 ccm, erwärmt 4 Stunden bei 50° C. im Wasserbad und füllt nach dem Erkalten zu 1 l auf. In 50 ccm des Filtrates wird der N nach Kjeldahl bestimmt.

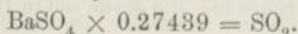
9. **Prüfung auf Schwefelung.** Um der Gerste, besonders mißfarbig gewordener, eine frischere, hellere Farbe zu geben, wird dieselbe hie und da geschwefelt; durch diese Manipulation wird die Keimfähigkeit der Gerste vermindert (nach Eckenroth um 10%).

Zum Nachweise stattgefundener Schwefelung behandelt man 20 g feingemahlener Gerste in einem Kolben $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter öfterem Umschütteln mit 200 ccm kaltem Wasser, filtriert, gibt 50 ccm des klaren Filtrates in ein 150 ccm Erlenmeyer-Kölbchen und setzt ca. 1.5 g chemisch reines, schwefelfreies Zink und 25 ccm reine, von schwefliger Säure freie Salzsäure vom spez. Gew. 1.125 hinzu. (Blinder Versuch! 50 ccm H₂O, 1.5 g Zn und 25 ccm HCl.)

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

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

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



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

3. Der Hopfen.

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

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

Der feinste Hopfen wird in Böhmen (Saaz, Auscha) geerntet; berühmt sind auch die bayrischen Hopfen aus der Gegend von Spalt und der Hollertau (Wohnzach), 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	Hopfen- harz	Hopfen- bitter	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. Chapman, 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. Hayduck¹ 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. Harrow² wiesen in Hopfenauszügen Cholin nach. A. Bungener³ 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. Brand⁴ 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: Lerner 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 $\frac{3}{4}$ 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 $\frac{3}{4}$ 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 $\frac{1}{2}$ Stunde extrahiert, die Flüssigkeit auf 500 ccm auffüllt, wozu der sechste Auszug verwendet wird, und filtriert.

Man titriert nun 10 ccm des Auszuges vor und nach der Behandlung mit 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 zerpfückt; die Fruchtspindeln und Stiele werden in Glasschälchen einzeln gesammelt, die Deckblätter läßt man einzeln auf das Sieb fallen, das auf schwarzem Glanzpapier steht. Die abgezapften Deckblätter werden im Siebe mit einem weichen Haarpinsel 5—10 Minuten abgebürstet, wobei das Lupulin durch das Sieb fällt. Nun werden die einzelnen Teile gewogen.

Um den Lupulingehalt genauer zu erfahren, kann man nach F. Reinitzer¹ 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 Soxhlet'schen 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 rau und kratzig, nicht sauer und fremdartig. Die Blätter des Hopfens sollen eng und fest aneinanderliegen; offene Zapfen sind unreif; beim Pressen in der Hand sollen sich die Zapfen zusammenballen (Harzreichtum).

Kennzeichen alten Hopfens: Die Farbe dunkelt nach und ist nach mehreren Jahren braun, das aromatische Öl verschwindet, daher alter Hopfen wenig und unangenehmen Geruch (Baldriansäure) besitzt. Die Blätter lösen sich leicht vom Stengel, das Lupulin wird dunkelrot bis rotbraun, die Zapfen haften nicht mehr aneinander, beim Zerreiben gibt er kein Harz an die Hand ab.

Die Lupulindrüsen von frischem Hopfen sind (unter dem Mikroskope gesehen) glänzend und glatt und geben beim Drücken eine grünlichgelbe Substanz ab, die Drüsen von altem Hopfen sind 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. Loew¹ 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.

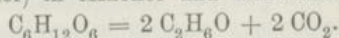
Die Kohlehydrate der Hefe bestehen hauptsächlich aus Cellulose, dann aus Pflanzen-(Pilz-)schleim, Glykogen und Hefengummi.

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



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. (Brefeld², L. v. Udránszky³); 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 CO₂ gebildet werden; C. J. N. Balling erhielt aber aus 100 Malzextrakt: 48.391 Alkohol, 46.285 CO₂, 5.324 Hefe. Auf 1 Gewichtsteil Alkohol berechnet, erhält man also folgende Verhältnisse:

$$1 \text{ Alkohol} = 2.0665 \text{ Malz} = 0.9565 \text{ CO}_2 = 0.1100 \text{ Hefe.}$$

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

Neben der durch die 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 Gärgerbe, 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 *Saccharomyces*-art, 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 (Nägels 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 Vorschläge 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. Glycerin dem ursprünglichen Preßsaft gegenüber eine kaum geschwächte Gärkraft aufzuweisen hat.

Näheres über E. Buchners Arbeiten siehe referiert im Jahresberichte für Agrikulturchemie, sowie in der Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm.

Prüfung der Hefe.

1. Über die **mikroskopische Prüfung** der Hefe (Hefenreinzuucht) 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 Meißl¹ wägt man zunächst 400 g Rohrzuckerraffinade, 25 g saures phosphorsaures Ammon und 25 g saures phosphorsaures Kali ab und mischt sorgfältig. Sodann richtet man sich ein kleines Erlenmeyersches Kölbchen von 70—80 cem 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 cem 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 CO₂ ausgesogen und der Apparat gewogen. Der Gewichtsverlust ist die durch die Gärung entwickelte Kohlensäure. Diese mit 100 multipliziert und durch 1.75 dividiert, ergibt die Prozente Gärkraft, bezogen auf eine Normalhefe, d. h. eine solche, die unter gleichen Umständen 1 l CO₂ = 1.75 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, Köhlen), 3. Vergärenlassen der gegohften 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 Hervorbereichen der Würzelchen, der Haufen sich erwärmt, in immer niedrigere Schichten geworfen. Es bildet sich zunächst der Wurzelkeim (radicula), dann das Federchen (plumula), die erste Anlage des Blattkeims. Der Keimprozeß ist beendet, wenn der Blattkeim $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ der Länge des Kornes erreicht hat (nach 7—9 Tagen). Je kürzer der Wurzelkeim geblieben ist (er hat meist die 1—1½ 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 Boeke, 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 durchlöcherter Metallplatten oder Drahtgeflecht), auf der das zu darrende Malz lagert, und einer Heizvorrichtung, durch welche das Malz erwärmt wird. Bei der Rauchdarre werden die heißen Feuerungsgase durch einen Heizkanal in einen oberhalb befindlichen, trichterförmig sich erweiternden Raum (Sau) geführt, auf dem sich die Darrplatte befindet. Das Malz nimmt einen Rauchgeschmack an, der sich dem Biere mitteilt. Bei den Luftdarren kommen die Verbrennungsgase nicht in unmittelbare Berührung mit dem Malze, sondern es wird durch diese ein Strom erwärmter Luft erzeugt, welche die Darrfläche durchdringt.

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

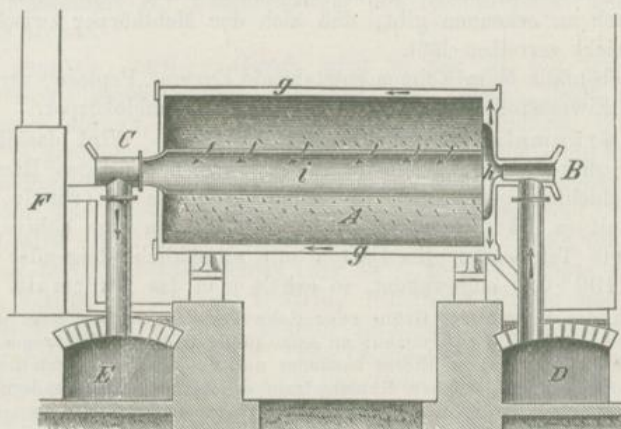


Fig. 14.

des Keimgutes bestimmte Raum die Form eines viereckigen, offenen Kastens oder die einer Trommel besitzt, unterscheidet man die Kastemälzerei (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 überzuschaukeln. 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, mehligem, leicht gebräuntem und stark gebräuntem 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 $\frac{1}{2}$ Kornlänge, 3. Blattkeime von $\frac{1}{2}$ Kornlänge, 4. Blattkeime von $\frac{2}{3}$ Kornlänge, 5. Blattkeime von $\frac{3}{4}$ Kornlänge, 6. Blattkeime von $\frac{1}{1}$ 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.

gläsern 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 beendet sein. Das Trocknen kann auch im Soxhletschen Trockenapparate oder im Trommelwasserbade vorgenommen werden. Die Wägegäsern mit eingeriebenem Stöpsel sollen bei ca. 5—6 cm 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 cm Wasser von 45°C . eingemaischt und im Wasserbade bei dieser Temperatur genau eine halbe Stunde gehalten. Sodann wird die Temperatur in weiteren 25 Minuten auf 70°C . gebracht und zwar derart, daß die Temperatursteigerung gleichmäßig in 1 Minute um 1 Grad erfolgt. Bei 70°C . wird 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 beendet 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 Ermittlung 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-Aubrysch) Pyknometer bestimmt und aus der Tabelle der Extraktgehalt entnommen.

Als Extrakttablette dient die nach der amtlichen Tafel der Kaiserlichen Normal-Aichungskommission von Dr. C. Windisch berechnete „Tafel zur Ermittlung 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 Zugrundelegung des ad IIa gefundenen Wassergehaltes, als auch auf Malztrockensubstanz zu berechnen. Im Atteste werden beide Werte auf $\frac{1}{10}\%$ 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 Extraktprocente nach der Tabelle von Windisch bei 15° C. wird auch noch das früher übliche Grobschrot verwendet und die Extraktprocente 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 zuzießen 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 liches 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 (Darmmalz fein gemahlen, Grünmalz sorgfältig zerquetscht) 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit 500 ccm Wasser und filtriert. Bei Grünmalz verdünnt man (zur Erreichung größerer Genauigkeit) zweckmäßig auf das doppelte, bei sehr 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 H₂O 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,
bayerisches Darmmalz	„ „ „	= 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 $\frac{1}{10}$ Normallauge unter Verwendung von rotem Phenolphthalein als Tüpfelindikator die Gesamtsäure bestimmt.

Über die Bereitung des Indikators siehe bei „Bier“.

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

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 Farbmalmehl mit 25 g Mehl eines Malzes von bekannter Zusammensetzung und guter Auflösungsfähigkeit zusammen einmaischet.

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 geschroteten Malzes mit warmem Wasser (Maischen) wird die vergärbare Würze hergestellt. Man unterscheidet hierbei das in Bayern, Böhmen, Wien, meist auch in Norddeutschland gebräuchliche Koch- oder Dekoktionsverfahren und das in England gebräuchliche Aufguß- oder Infusionsverfahren.

Bei dem Kochverfahren wird das Malz in dem Maischbottich mit wenig kaltem — um Zusammenballen und Zerstörung der Diastase durch heißes Wasser zu verhüten — Wasser eingeteigt (nach dem Münchener Verfahren 100 kg Malzschrot mit etwa 280 Liter Wasser). Dann wird so viel kochendes Wasser zugegeben, daß die Temperatur von ca. 35° erreicht ist und 2—4 Stunden stehen gelassen. Nun zieht man $\frac{1}{3}$ des Sudes, die erste Dickmaische, welche möglichst viel feste Bestandteile der Maische enthalten soll, in die Würzepfanne ab, erhitzt hier zum Sieden und gibt sie nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen wieder in den Maischbottich, wodurch die Temperatur seines Inhaltes auf 50—54° C. steigt. Nach innigem Mischen wird sogleich wieder $\frac{1}{3}$ der Maische, die zweite Dickmaische, in die Pfanne abgezogen, gekocht wie bei der ersten Dickmaische und zurückgeführt, wodurch die Temperatur der Maische auf 65° steigt; nach einigem Absitzen wird ein dünnflüssiger Teil der Maische, die Lautermatische, nochmals gekocht und zurück-

geführt, wobei die Abmaischtemperatur von 75°C . erreicht wird, bei welcher die Maische $\frac{1}{2}$ 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 $1\frac{1}{2}$ Stdn., bei Sommerbier 2 Stdn., bei stärkeren Bieren 3—4 Stdn.

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

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

	Wasser	In der Trockensubstanz:						
		Rohprotein	Rohfett	N-freie Extr.-St.	Rohfaser	Asche	P ₂ O 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. Hopfen-seiher (Ausschlagen), eine meist aus Kupfer konstruierte Siebvorrichtung, welche den ausgekochten Hopfen mit den ausgeschiedenen Eiweißsubstanzen zurückhält¹, und gelangt dann sofort auf Kühl-

¹ Der Hopfen wird mit heißem Wasser ausgewaschen und schließlich ausgepreßt. Der Rückstand dient als Dünger, selten als Futtermittel.

apparate, Kühlschiffe (große flache Gefäße aus verzinnem Kupfer oder Eisenblechplatten) oder Flächenberieselungskühler, um möglichst schnell (zur Vermeidung zu starker Milchsäurebildung) auf 5—6° für Untergärung, auf 12—20° für Obergärung abgekühlt zu werden. Zugleich wird die Würze möglichst viel mit Luft in Berührung gebracht; der Sauerstoff der Luft scheidet noch Bestandteile der Würze aus, welche die Haltbarkeit des Bieres beeinträchtigen; außerdem begünstigt das Lüften der Würze das Hefenwachstum.

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

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

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

Durch die Vermittelung der Diastase wird das Stärkemolekül abgebaut¹, 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. Seyffert¹ 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 Maltzrockensubstanz betragen. Ein Kochsalzgehalt des Wassers (20—35 g pro 100 000 T.) erhöht die Extraktausbeute um etwa 9%, Sodazusatz vermindert die Ausbeute (Moritz²).

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. Hanamann³ 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 Gewichtsprocente Rohrzucker in einer Rohrzuckerlösung von 14° R. angibt.

Im Laboratorium ermittelt man das spezifische Gewicht der Würze mittels des Pyknometers und liest die zugehörigen Extraktprocente aus Tabellen (Balling, Schulze, Windisch) ab. Vergl. bei „Malz“.

¹ Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1898. 21, 195. 611. 633. — ² Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1886. 8, 496. — ³ Allgem. Br.- u. Hopfenzgt. 1889, 4.

Über die Bestimmung der Maltose, Dextrine etc. siehe bei „Malz“ bzw. „Bier“.

3. Die Gärung der Würze.

Die auf die Gärtemperatur abgekühlte Würze kommt in den Gärkeller, wird in Bottiche gefüllt und auf je 1000 l Würze mit 2—6 l 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 Hefenährstoff 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 Schenkbiere 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 unreinigt; 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 niedriger Temperatur abgedarrten Malzes. Auch durch Zusatz von Farbmaltz, Zuckercouleur oder durch Überhitzung der Würze werden dunkle Biere gewonnen;

obergärige und untergärige Biere; vergl. S. 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. 403.

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 (Sachh. Pastorians I) verursacht. Gegenmittel: Einführung reiner Hefe;
intensiv bitterer Geschmack, durch mangelhafte Abscheidung der Hopfenharze verursacht (Durchfallen der Decke am Ende der Hauptgärung);
rauer 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 Bier 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 Nahrungsmittel wie als ein Genußmittel zu betrachten, als ein Nahrungsmittel wegen seines nicht unbeträchtlichen Gehaltes an Eiweiß, Zucker, Dextrin und an Nährsalzen (phosphorsaures Kali), als Genußmittel wegen seines Gehaltes an Alkohol, Kohlensäure und aromatisch bitteren Substanzen des Hopfens.

In zwei Litern guten Bieres werden dem Körper täglich ca. 10 g Eiweiß und 100 g Kohlehydrate zugeführt, womit $\frac{1}{10}$ des Bedarfs an Eiweiß und $\frac{1}{5}$ des Bedarfs an Kohlehydraten — allerdings um teuren Preis — gedeckt wird. Auf die Verdauung soll das Bier verlangsamen einwirken (Uffelman¹).

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 Glycerin. 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 kohlensauen Alkalien zur Neutralisation saurer Biere oder zur Erhöhung des Kohlensäuregehaltes sind nicht zulässig.

Endlich sind als Zusätze bzw. Verfälschungen noch anzuführen: die Zugabe von konservierenden Mitteln (Salizylsäure, saurer schweflig-

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 verschiedenen Schichten des Fasses von unterschiedlicher Beschaffenheit ist. Die Proben aus Lagerfässern sollen deshalb entweder mit einem zuvor mit siedendem Wasser sterilisierten, bis in die Mitte des Faßbauches reichenden Gummischlauch ausgehebert oder mit einem sogenannten Zwickel aus der Mitte an der Stirnseite des Fasses, unter Vermeidung jeder Verunreinigung von außen, entnommen werden. Gleichgültig, ob die Bierprobe mit Hilfe eines Schlauchs oder eines Zwickels entnommen wird, immer wird es sich empfehlen, und das soll ausdrücklich im Protokolle konstatiert werden, daß man etwa 1 Liter Bier vorschießen läßt, ehe man die Flaschen füllt. Bierproben aus Transport-, Abzugs- oder Schenkfässern können auch direkt am Hahn, nachdem dieser äußerlich gereinigt und etwa 1 Liter Bier zur Reinigung des Hahnauslaufes abgelassen wurde, in die Probeflaschen abgefüllt werden. Die Verwendung von Zwischengefäßen (Krügen, Gläsern 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, dunkle 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 $\frac{3}{4}$ Liter Inhalt anzufüllen und die Korken zur Sicherung des Inhaltes mit Schnur zu verbinden oder besser noch zu verdrahten und alsdann zu versiegeln.

4. Die die Bierproben enthaltenden Flaschen (vollkommen gefüllt) sind unverzüglich, jedenfalls aber noch an dem Tage der 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 Verschuß 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 $\times$ spez. Gew. = s) und des Gewichtes des Destillates (D) nach der Gleichung $A = \frac{D\delta}{g}$ oder $\frac{D\delta}{75 \cdot s}$.

Der Alkoholgehalt läßt sich auch aus dem spez. Gewichte des Bieres im ursprünglichen und im entgeisteten Zustande berechnen. Das spez. Gewicht des alkoholischen Destillates = spez. Gewicht des Bieres + 1 minus spez. Gewicht des entgeisteten Bieres. Die so gefundene Alkoholzahl kann nur zur Kontrolle der durch Destillation ermittelten Zahl dienen.

Stark saure Biere sind vor der Destillation zu neutralisieren.

Über H. Tornøes spektrometrisch-aräometrische Methode zur Bestimmung des Alkohol- und Extraktgehaltes im Bier mit Hilfe des Differentialprismas von W. Hallwachs siehe Hercules Tornøe, Ztschr. f. 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 Gewichtsprocente Alkohol und Addierung zum gefundenen Extraktgehalte des Bieres.

Genauer wird derselbe aus dem Alkohol- und Extraktgehalte nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Extraktgehalt der Stammwürze (St)} = \frac{100(E + 2.0665 \cdot A)}{100 + 1.0665 \cdot A}$$

(E = Extraktgehalt des Bieres, A = Alkoholgehalt des Bieres).¹ Zieht man von dem Werte $E + 2A$ nach Holzner bei 13 proz. Würzen 0.3%, bei 12 proz. Würzen 0.2% ab, so erhält man für den Extraktgehalt der Stammwürze fast die gleichen Zahlen, wie bei der Berechnung nach obiger Formel.

5. **Vergärungsgrad**, d. i. die von 100 Gewichtsteilen des ursprünglichen Würzeextraktes durch Hefe vergorene Extraktmenge.

Der Vergärungsgrad (V) ergibt sich aus dem ursprünglichen Extraktgehalte der Würze (St) und dem nach 2) ermittelten Extraktgehalte des Bieres (E):

$$V = 100 \left(1 - \frac{E}{St} \right) \text{ oder } 100 \cdot \frac{St - E}{St}.$$

6. **Säurebestimmung. Acidität.** Dieselbe rührt von primären Phosphaten, fixen und flüchtigen organischen Säuren her und trifft etwas über die Hälfte auf Phosphate.

a) Bestimmung der Gesamtacidität (exkl. Kohlensäure). 25 oder 50 ccm von Kohlensäure befreites Bier werden nach event. Verdünnung mit dem doppelten Volumen ausgekochten destillierten Wassers zur Entfernung noch vorhandener geringer Kohlensäuremengen in bedeckten Bechergläse oder einem Erlenmeyerschen Kölbchen auf etwa 40° C. erwärmt und bei dieser Temperatur $\frac{1}{2}$ Stunde erhalten; dann wird mit $\frac{1}{10}$ Norm.-Alkali unter Anwendung von roter Phenolphthaleinlösung nach E. Prior titriert.

Die Säuremenge wird in Kubikzentimeter Normal-Alkali für 100 g Bier ausgedrückt.

Bereitung der Phenolphthaleinlösung: Man löst 1 T. Phenolphthalein in 30 T. Alkohol von 90 Vol.-Proz. 12 Tropfen dieser Lösung werden in 20 ccm ausgekochtes Wasser gebracht und mit 0.2 ccm $\frac{1}{10}$ Norm.-Alkali rot gefärbt. Von dieser Flüssigkeit, die stets frisch zu bereiten ist, wird je ein Tropfen in Porzellannäpfe gebracht und das mit dem Normalalkali titrierte Bier tropfenweise zugegeben, bis ein Tropfen dieser Flüssigkeit die Phenolphthaleinlösung nicht mehr völlig entfärbt.

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 Liebig'schen Kühler k und dieser wieder gleichfalls luftdicht mit der etwa 500 ccm fassenden

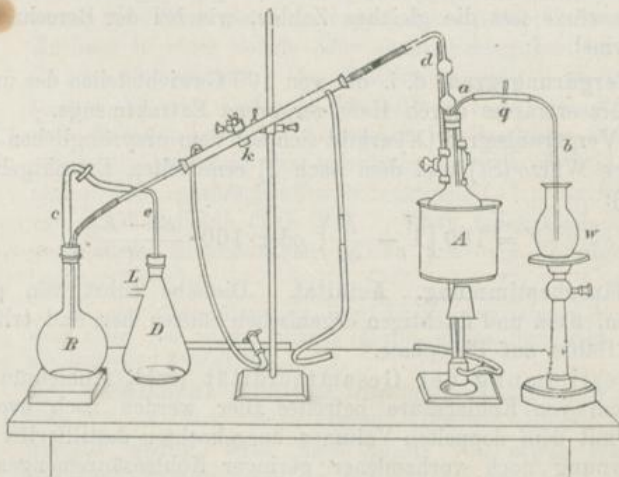


Fig. 17.

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 $\frac{3}{4}$ mit Glasperlen gefüllt ist; diese steht durch das Rohr e mit der Saugflasche D in luftdichter Verbindung; letztere wird bei L mit einer Wasserluftpumpe verbunden.

Die Saugflasche D soll bei event. Nachlassen der Pumpe den Übertritt von Wasser in B verhüten.

In den Kolben B bringt man 20 ccm $\frac{1}{10}$ Normallauge, die man über die Perlen zu deren Benetzung (um jede Verflüchtigung von Säuren durch Bindung zu verhüten) durch c einfließen läßt.

Nachdem der Kolben A mit 100 ccm entkohlensäuertem Bier beschickt ist und alle Teile des Apparates luftdicht verbunden sind, senkt man den Kolben in das auf 50° C. (nicht höher) erwärmte Wasserbad, setzt die Wasserluftpumpe in Tätigkeit (Vorsicht!!) und beginnt mit der Destillation. Inzwischen gibt man in das Kölbchen W^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 $\frac{1}{10}$ Norm.-Schwefelsäure (Phenolphthalein als Indikator).

War das Bier nicht ganz kohlenstofffrei, so ist die vorgelegte Lauge CO_2 -haltig. Um den hierdurch beim Titrieren bewirkten Fehler zu vermeiden, setzt man einige Tropfen Phenolphthalein zu und so viel $\frac{1}{10}$ N.- H_2SO_4 , bis die Flüssigkeit fast neutral ist, erwärmt einige Zeit unter Umrühren auf dem Wasserbade, versetzt mit $\frac{1}{10}$ N.-Säure im Überschuß und titriert warm mit $\frac{1}{10}$ N.-Lauge zurück.

Der Rückstand 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 niedriger Temperatur abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, in ein Becherglas gespült und mit $\frac{1}{10}$ Norm.-NaOH (und Phenolphthalein) titriert (fixe organische Säuren).

Den Rückstand im Kolben *A*, der noch die primären Phosphate enthält, wird ebenfalls mit Wasser aufgenommen und mit $\frac{1}{10}$ Norm.-NaOH titriert. Die Summe der Säurekomponenten muß mit der gefundenen Gesamtacidität bis auf 0.5 ccm $\frac{1}{10}$ Norm.-NaOH übereinstimmen.

d) Bestimmung der Kohlensäure. Diese erfolgt nach der Methode von Th. Langer und W. Schultze, Ztschr. f. d. ges. Brauw. 1879. 34, 369; E. Prior l. c. 555. Vergl. d. Vereinb. f. d. Deutsche Reich III, 10.

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 Liebig'scher 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 Kalipparat 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 entkohlensäurtes 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 Gewichtsprocente 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 Gewichtsprocente.

Von der gefundenen Dextrosemenge (in Gew.-Proz.) ist noch die der oben gefundenen Maltose entsprechende Menge Dextrose ($Maltose \times \frac{20}{19}$ 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 Gewichtsprocente 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 $M:NM = NM1:x$ 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 Ermittlung der wirklich vergärungsfähigen Substanz des Bieres, welche für dasselbe kennzeichnend ist, überläßt man das Bier mit einem Überschusse von Hefe (vom Typus Froberg) in einem Thermostaten bei 25° C. der Gärung und stellt nach Beendigung derselben (8—10 Tage) den Extraktverlust fest.

Vergl. *Vereinb. f. das Deutsche Reich* III, 15.

8. Bestimmung der Stickstoffsubstanzen. Den Gesamtstickstoff bestimmt man nach Kjeldahl in 20—30 ccm Bier. Vergl. S. 88. (Vorlage von 20 ccm $\frac{1}{10}$ N.- H_2SO_4 , 1 ccm $\frac{1}{10}$ 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. Schjerner, 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 $\frac{1}{10}$ Norm.-Schwefelsäure gibt, in ein Becherglas spült, 20 Min. schwach erhitzt und mit $\frac{1}{10}$ 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 Kohlensäurestrom unter Vorlage von Jodlösung. Siehe bei „Wein“.

Nebenher ist ein sog. leerer Versuch anzustellen.

15. Borsäure. Der qualitative Nachweis erfolgt nach J. Brand¹ 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 hineinlegt 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. Rosenblatt¹ abgeänderten F. A. Gooch'schen² Verfahren, das auf der Bildung von Borsäuremethylester beruht. Im Destillate ist die Borsäure nach C. Thaddeef³ 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. Windisch⁴ werden zum qualitativen Nachweise etwa 500 ccm entkohlensäuerter 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 bzw. Kieselfluorcalcium) enthält⁵, wird, nachdem die überstehende klare Flüssigkeit abgehebert ist, zum Kochen erhitzt, durch Leinwand abfiltriert und in derselben zwischen Fließpapier abgepreßt. Der Rückstand wird mit einem Messer abgekratzt und in einen Platintiegel gebracht, getrocknet, gegläht, gepulvert, mit drei Tropfen Wasser durchfeuchtet und mit 1 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Sofort nach Zusatz der Schwefelsäure wird der Tiegel behufs Erhitzens auf eine Asbestplatte gestellt und mit einem Uhrglase bedeckt, das an der Unterseite mit Wachs überzogen und beschrieben ist. Um das Schmelzen des Waxes 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 Millon's 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 Caramelfarbmaltz 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. Ctrh. 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. **Benzoessäure.** Dieselbe wird unter Verwendung von 500 ccm Bier, wie bei „Milch“ S. 154 beschrieben, nachgewiesen. Da der ätherische Auszug bei sorgfältiger Arbeit fast reine Benzoessäure 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 $1\frac{1}{2}$ fachen Volumen wasserfreien Äthers gemischt und nach dem Absetzen durch ein kleines Filter in ein gewogenes Kölbchen filtriert; der Bodensatz wird mit etwas Alkohol-Äther nachgewaschen. Nach Abdunstung des Alkohol-Äthers wird der Rückstand 1 Stunde im Dampftrockenschranke getrocknet und gewogen.

In dem erhaltenen Rohglyzerin ist (bei extraktreichen Bieren) noch der Zucker- (nach Wein) und der Aschengehalt zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

Das 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. Ermittlung 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. Späth² wie folgt geführt. 500 ccm entkohlensäurtes Bier werden mit 100 ccm Ammoniak (10 proz.) versetzt und 4—5 Std. 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) $\frac{1}{10}$ Norm.- H_2SO_4 und Einlegen einer Platinspirale in das Becherglas $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht. Sodann wird der Alkaligehalt der Asche durch Zurücktitrieren mit $\frac{1}{10}$ 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 $\frac{1}{10}$ Norm.-Säure für die Bierasche als dem aus der gefundenen Phosphorsäure berechneten entspricht, weist auf zugesetzte Neutralisationsmittel hin. 0.01 der gefundenen Phosphorsäure (P_2O_5) entsprechen

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 Bleiessig 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.

$= 0.0191 \text{ KH}_2\text{PO}_4 = 1.4 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ Säure}$; man hat also nur die gefundene Menge Phosphorsäure mit 1.4 zu multiplizieren, um die für die normale Bierasche erforderliche Menge $\frac{1}{10}$ N-Säure zu erhalten.

Der Mehrverbrauch entspricht dem zugesetzten Neutralisationsmittel und wird, da fast ausschließlich Natriumbikarbonat in Betracht kommt, auf dieses berechnet: $1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ Säure} = 0.00837 \text{ g NaHCO}_3$.

Beispiel.

1. Normales Bier gab nach a) $= 0.053\% \text{ P}_2\text{O}_5 = 5.3 \times 1.4 = 7.42 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N.-Säure}$,
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 $= 0.52 \text{ ccm}$
2. Das gleiche Bier mit so viel NaHCO_3 versetzt,
als 6 ccm $\frac{1}{10}$ Norm.-KOH entspricht, gab nach a)
 $= 0.053\% \text{ P}_2\text{O}_5 = 7.42 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ N.-Säure}$,

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 $\frac{1}{10}$ KOH entsprechenden Natriumbikarbonates.

Nach diesem Verfahren wird in der Regel etwas Natriumbikarbonat zu wenig gefunden, da bei der Ausfällung der Kalk- und Magnesiumphosphate durch Ammoniak geringe Mengen löslicher Ammoniumphosphate gebildet werden. Der Fehler ist aber bei den geringen Mengen von ursprünglich vorhandenen Kalk- und Magnesiaphosphaten sehr gering und kommt außerdem dem Bierpantacher zu gute. Die gefundene Menge Neutralisationsmittel entspricht daher stets der geringsten zugesetzten Quantität.

Bestimmt man nach E. Prior¹ 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 Schwebelage befindlichen Körperchen zu sammeln und in konzentrierter Form auf den Objektträger zu bekommen.

Hefe wird mikroskopisch leicht erkannt; schwierig ist die Unterscheidung von Kulturhefe und von wilden Hefearten. Hierzu ist das Hansensche Verfahren der Sporenkultur dienlich, wozu aber große Übung und Erfahrung erfordert werden.

Um über den Keimgehalt des Bieres, qualitativ wie quantitativ, sich rasch ein Urteil zu bilden, wird die sog. Tröpfchenkultur angewendet.

Näheres siehe bei P. Lindner, Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben. Berlin bei P. Parey 1898; ferner P. Lindner, Wochenschr. f. Br. 1898. 15, 536.

Bakterientrübe Biere (*Sarcina*, Milchsäure-, Essigsäure-Bakterien) werden im allgemeinen selten beobachtet; dieselben werden durch Filtrieren nicht klar, sind meist von 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- bzw. 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, ekelregender 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 Gewichtsprocente.

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 untergäurigem 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 Malzbieren 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 untergärigen Bieren selten eine 3 ccm Normalalkali 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 Normalkali) 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 Normalkali 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 $\frac{1}{10}$ N.-Alkaliverbrauch für 100 g Bier; saure Biere liefern erheblich höhere Werte. In sauren Bieren ist das Verhältnis zwischen den sauren Phosphaten einerseits und der Summe der fixen und flüchtigen Säuren andererseits gerade umgekehrt, wie im 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 werden¹, 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, Benzoessäure, Formaldehyd etc. (die übrigens nur in verhältnismäßig großen Dosen wirken), sind unstatthaft (Nahrungsm.-Ges. bezw. bayr. Malzaufschlages).

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 BaSO₄ 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 Entschliebung 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 Getränk, dessen Extraktbestandteile teilweise vergoren sind.

Bayrische Biere besitzen in der Regel einen wirklichen Vergärungsgrad von 48% und darüber, mindestens aber einen solchen von 45%.

II. Im Verkehre nicht zulässig sind:

- a) saure Biere;
- b) Biere, welche einen ekelerregenden Geschmack und Geruch besitzen;
- c) trübe Biere, gleichgültig von welcher Ursache die Trübung herrührt;
- d) durch suspendierte Hefe nicht vollkommen klare, d. h. schleierig oder staubig erscheinende Biere, deren wirklicher Vergärungsgrad unter 48% liegt;
- e) Biere, welche durch Bakterien schleimig erscheinen und Anzeichen von Verderbnis haben.

III. Im Verkehre noch zulässig sind: nicht vollkommen klare, d. h. staubig oder schleierig erscheinende Biere, wenn die staubige Beschaffenheit

- a) durch Eiweiß-(Glutin-)Körperchen,
- b) durch Dextrine (Amylo- und Erythrodextrin),
- c) durch Hopfenharz-Ausscheidungen,
- d) durch Hefe veranlaßt ist und das hefenschleierige Bier einen wirklichen Vergärungsgrad von 48% und darüber besitzt.

IV. Die sogenannten Luxusbiere (Bock, Salvator) unterliegen bezüglich ihres Vergärungsgrades keiner Beurteilung.

Nach dem Schweizer Lebensmittelbuch soll der wirkliche Vergärungsgrad des Bieres mindestens 46% betragen.

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 Saft 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. Portele¹ 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-Thurgau²), nun in die Beere wandert, wobei (nach M. Barth³) 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 Saftstrom 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. Portele² 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. II, 207. — Vergl. auch M. Barth, Forschungsber. 1894. I, 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. Nessler¹ weich, die Haut ist dünn und durchscheinend; die Stielchen erscheinen braun. Die Beeren sowie die Trauben lassen sich leicht ablösen. Der Saft der Beeren ist dick, süß und klebend, die Samen sind frei von schleimiger Masse.

Die Zusammensetzung der Weintrauben ist großen Schwankungen unterworfen; Boden², Lage, Traubensorte³, 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	Stickstoffr. Substanz	Kerne u. Schalen	Asche
%	%	%	%	%	%	%
78.17	0.59	14.36	0.79	1.96	3.60	0.50

Der Wassergehalt schwankt zwischen 71.9—84.9%; 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 ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl
		%	%	%	%	%	%	%	%	%
1. Silvaner	{	3.59	63.14	0.40	9.05	3.97	0.06	10.42	5.61	4.11
Trauben										1.01
2. Riesling	{	6.95	44.03	1.97	12.72	2.63	0.97	26.54	5.63	0.94
Trauben										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 Zusammensetzung der Asche. — ³ Rebsorten für weiße Qualitätsweine sind der frühreifende weiße Burgunder, der Ruländer, der mittelfrühreifende Traminer, der Muskateller, der spätreifende Riebling; für weiße Quantitätsweine der frühreifende Gutedel, Elbling, Silvaner, 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 Saft in Berührung bleiben, damit der rote Farbstoff, welcher nur in säurehaltigem Alkohol — der erst bei der Gärung entsteht — löslich ist, aus denselben aufgenommen wird. Der Saft der blauen Trauben, ausgenommen die Färbertraube, welche roten Saft enthält, ist farblos. Dem Umstande, daß mit den Hülsen zugleich auch die Kerne extrahiert werden, verdankt der Rotwein seinen höheren Gehalt an Gerbstoff.

Bestandteile des Mostes. Diese sind, wie diejenigen der Trauben, sehr schwankend und sehr von der Witterung (auch während der Lese¹) abhängig; dies zeigen einige Analysen von C. Neubauer, welche an Mosten verschiedener Jahrgänge von denselben oder ähnlichen Lagen ausgeführt wurden:

Jahrgang	Wasser	Stickstoff-substanz	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 ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Cl
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
2.95	64.93	1.34	5.73	4.07	1.49	13.18	5.07	2.84	1.10

Gärung. In dem gekelterten Moste, sowie in der Rotweinmaische tritt nach einigen Tagen Gärung ein, welche durch Hefen (*Sacch. ellipsoideus*, *apiculatus*, *exiguus* etc.), die im Weinbergsboden leben und von da durch Insekten¹ 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 Vorgänge²) 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 bestmögliche 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 Hüllen 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 angeregte 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 Glycerinmengen unter die bei normalen Mostgärungen beobachtete unterste Grenze von 7% des entstandenen Alkohols.

Ein Zusatz von schwefliger Säure (schon 0.002%), was in der Praxis dem Einfüllen von Most in stark eingebrannte Fässer entspricht, verzögert die Gärung, bei starker Schwefelung kann sogar die Gärung ausbleiben.

Der Alkohol tötet in einer gewissen Stärke die Essigpflänzchen und die Hefe; bei einem Alkoholgehalt von 17—18 Vol.-Proz. oder 14 bis 15 Gew.-Proz. hört daher die Gärung auf; einen höheren Gehalt an Alkohol kann der Wein durch Gärung nicht erreichen. Bei Anwesenheit von wenig Hefennährstoffen, irgend erheblicher Menge von Essigsäure oder schwefliger Säure oder größeren Zuckermengen wird die Gärung schon durch weniger Alkohol unterbrochen.

Durch die Gärung, durch die Wirkung der Hefe bzw. der von ihr gebildeten Zymase wird der Invertzucker des Mostes in Alkohol und Kohlensäure zerlegt; letztere wird zunächst von der Flüssigkeit absorbiert, die überschüssige Kohlensäure entweicht. Neben diesen Hauptprodukten der Gärung entstehen noch Glycerin, 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 Weinstein und noch mehr diejenige des weinsauren Calciums. Je mehr Alkohol gebildet wird, und je niedriger die Gärtemperatur, desto mehr wird von diesen Stoffen ausgeschieden; der Jungwein ist bei der Gärtemperatur mit Weinstein gesättigt. Während der Säuregehalt im gärenden Moste anfänglich durch die Bildung von Bernsteinsäure und Essigsäure und Aufnahme von Gerbsäure zunimmt, erfährt derselbe im späteren Stadium durch die Ausscheidung von Weinstein, zum Teil auch durch Zersetzung der Säuren (Esterbildung, Zersetzung durch die Hefe und andere Lebewesen¹) 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 Lagerens 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 Auführen der Hefe im Weine, innigere Berührung mit der Flüssigkeit (in der Schwebe halten) auch nach völligem Vergären des Zuckers noch eine beträchtliche Verminderung der Säuren erzielen kann. Siehe noch: A. Koch, Ursachen des Verschwindens der Säuren bei der Gärung und Lagerung des Weines. Weinbau u. Weinhandel 1900. 18, 395, 407, 417. — W. Seifert, Ztschr. landw. Versuchsw. Österreich 1901. 4, 980 (Zerstörung der Äpfelsäure durch Bakterien). — W. Möslinger, Ztschr. für Unters. d. Nahr. u. Genußm. 1901. 4, 1120 (Säurerückgang). — P. Kulisch, Ctrbl. f. Agrikulturchem. 1900. 53. — ² M. Ripper, Ztschr. landw. Versuchsw. 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. Ripper¹ und C. Schmitt² 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 unangenehmen Geschmack mitteilt. Wird der Wein rechtzeitig abgelassen, so verliert er bei dieser Arbeit so viel Kohlensäure, daß der im Wein verbleibende Rest auch bei wärmerem Wetter gelöst bleibt, also kein erneutes Aufschäumen, „Schaffen“, eintritt. Zeigt der Wein trotzdem aber noch Kohlensäureentwicklung, dann ist wenigstens keine abgelagerte Hefe vorhanden, die mit der CO₂ 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 $\frac{2}{3}$ der Hefe bereits glykogenfrei geworden ist und sich mit Jodlösung gelb färbt, während $\frac{1}{3}$ noch glykogenhaltig ist, sich mit Jodlösung braun färbt.

Beim Absteichen 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 Kabinetkellers, 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 Nessler's Versuchen die Anwesenheit von Weinstein eine wesentliche Rolle. Beim Rotwein bedient man sich auch der spanischen Erde oder des Kaolins. In Frankreich benutzt man zum Klären des Rotweines und zur Erhöhung der Farbe gebrannten Gips, welcher schon dem 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 $60-70^\circ$, werden die Erreger von Weinkrankheiten, die niederen Organismen, getötet und unschädlich gemacht. Ein anderes, das gebräuchlichste Mittel, den Wein gesund zu erhalten, ist die bereits oben besprochene Verwendung geschwefelter Fässer. Alle anderen Konservierungsmittel (Salizylsäure, Borsäure etc.) sind bedenklich und verboten.

Von Salizylsäure müßten mindestens $0.4-0.5 \text{ g}$ 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 bzw. zur Ausbreitung dieser Krankheit geben: schlecht gereinigte Fässer, schlechte, mit Leinwand umwickelte Spunde, die Benutzung unsauberer Heber. Bei 0.15% Essigsäuregehalt ist der Essigstich deutlich ausgeprägt. Schwach stichige Weine können durch Umgären geheilt werden; bei starkem Essigsäuregehalt kann nur der übermäßig saure Geschmack des Weines durch Abstumpfen mit kohlensaurem Kalk ($66 \frac{2}{3} \text{ g}$ 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. Kramer¹ 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 Weinsteinkrustationen können aus dem Fasse verschwinden; der Wein wird reich an kohlensaurem Kali. Auch Glycerin, 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. Pharm. 1900. 2, 587; 1901. 3, 364. — J. Nessler, Weinbau u. Weinhandel 1901. 19, 271.

5. Das **Bitterwerden** der Weine tritt besonders bei Rotweinen auf und ist nach J. Wortmann³ 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, farbenschildernde, 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 Füllen 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 neutralisiert¹ 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 herkommen: aus Schwefelkies enthaltenden Böden (Tonschieferböden); aus mit Schwefel behandelten Trauben (zur Bekämpfung des Traubenschimmels, *Oidium Tuckeri*); von beim Einbrennen der Fässer abgetropftem Schwefel. Der gärende Wein (Alkohol) löst von diesem Schwefel auf und der gelöste Schwefel wird in dem Protoplasma der Hefe zu Schwefelwasserstoff reduziert.

In vergorenem Wein kann Schwefelwasserstoff entstehen, wenn sich in dem Fasse beim Schwefeln Eisen befand. Es bildet sich dabei schwefligsaures Eisenoxydul und Schwefeleisen; das letztere wird von der Säure des Weines unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff gelöst.

Auch bei der fauligen Zersetzung der Hefe entsteht Schwefelwasserstoff.

Gegenmittel: wiederholtes Abziehen (Verflüchtigung); Abziehen in frisch geschwefelte Fässer ($2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$).

Siehe noch J. Wortmann, Weinbau 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. Portele² 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)
Inosit	Traubenzucker (0— mehrere Proz.)
Eiweißartige Körper	Inosit
Weinstein	Essigsäure
Weinsteinsaurer Kalk	Milchsäure
Weinsäure	Bernsteinsäure
Äpfelsäure	Äpfelsäure
Fett	Weinsäure
Salze des Ammons od. ähnlicher Basen	Weinsteinsaurer Kalk } in ungleich geringerer Menge als im Most
Pflanzenschleim und Gummi	Salze des Ammons und ähnlicher Basen
Geringe Mengen Farbstoff	Gummi
Gebundene organ. Säuren u. gänzlich unbekannte Extraktivstoffe in erheblicher Menge	Isobutylenglykol
Mineralstoffe: Kali, Kalk, Phosphorsäure, Schwefelsäure etc.	Glyzerin
	Fett
	Kaprinsäureäther } sog. Önanthäther
	Kaprylsäureäther }
	Unbekannte flüchtige Bouquetäther
	Farbstoff } bes. im Rotwein
	Gerbstoff }
	Gebundene organ. Säuren und unbekannte Extraktivstoffe in erheblicher Menge
	Pepton, Xanthin, Sarkin
	Reste von eiweißartigen Stoffen
	Cholin
	Mineralbestandteile: Kali, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Mangan, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor, Borsäure 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.

gehaltenes trinkbare Weine nicht zu liefern vermögen, so sind mehrere Verfahren im Gebrauch, die dazu dienen, einerseits einen schlechten Most bzw. 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 (Reichsgesetzbl. 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 § 3¹ 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 reinem¹, 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 weinsäuren 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 Weinstein 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, Glycerin, Kermesbeeren, Magnesiumverbindungen, Salizylsäure, Oxalsäure, unreiner (freien Amylalkohol enthaltender) Spirit, 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 Ton-erde-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 § 3¹ verbotene gewerbsmäßige¹ 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.

§ 3² 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 § 3² nicht berührt.

In § 3³ 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 § 2² 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 § 3⁵ 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. Jahresh.

¹ Die Herstellung von Tresterwein als Haustrunk ist gestattet.

der pomolog. Landesversuchsst. zu Graz. — Ellenberger, Pharm. Post 1897, Nr. 27 (Drogen u. Farbwarenhdr. 1897, Nr. 62).

In § 3⁶ 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 § 3⁶ 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 5⁰/₁₀) 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 Trauben¹, 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 trockenem 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 Zibeben³ 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 P₂O₅-Gehalt von etwa 0.040% und darüber.

Vergl. M. Barth, Forschungsab. 1896. 3, 32. — E. László, Ztschr. angew. Chem. 1897, 175 (Analysen!).

2. Werden die Zibeben ausgelesen und in Bottiche mit durchloctem Boden aufgehäuft, so wird durch das Eigengewicht der Beeren ein sehr konzentrierter Most ausgepreßt, der freiwillig abläuft, die sog. Tokayer Essenz, deren Zucker-gehalt 30–44% betragen kann. Dieselbe vergärt, wie die Rheinischen Auslese-moste, 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 aufgeführt 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 Glycerinmengen betragen ca. 1 und bis 1.5%.

Vergl. R. Kayser, *Forschungsber.* 1895. **2**, 58. — L. Rösler, *Ztschr. anal. Chem.* 1895. **34**, 354. — M. Barth, *Forschungsber.* 1896. **3**, 20. — W. Fresenius, *Ztschr. anal. Chem.* 1897. **36**, 126. — E. László, *Ztschr. angew. Chem.* 1897, 175. — Th. Kosutany, *Chem.-Ztg.* 1898. **22**, 794.

Die Menescher und Ruster Ausbruchweine werden in gleicher Weise hergestellt wie die Tokayer; doch dürfen bei diesen Ausbrüchen nach dem ungarischen Weingesetze vom 30. Juni 1893 (*Forschungsber.* 1894. **1**, 120. 179) auch ausländische Rosinen und Zucker verwendet 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 Spirit oder Cognac, die Verdickung des Mostes durch Einkochen, die Entsäuerung desselben mit kohle-saurem 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 Beimischung von Saccharin, von Pflanzen-, Mineral- und Anilinfarben (exkl. Safflor), von Glycerin, 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 angeregter durch Zusatz von 17% Alkohol stumm gemachter Most; *vino tierno* ist ein mit $\frac{1}{6}$ Alkohol versetzter Most von Trockenbeeren, die vor dem Pressen mit $\frac{1}{6}$ Wasser gemaischt werden müssen, da sonst die Masse zu dickflüssig wäre. Arope wird durch Einkochen des *vino dulce* auf $\frac{1}{3}$ erhalten. Color ist der über freiem Feuer unter Übersäumen auf $\frac{2}{3}$ eingekochte und dann mit Wasser und Most auf das ursprüngliche Volumen wieder aufgefüllte arope.

Je nach der Art der Mischung wird also der im Handel befindliche Malaga den Charakter eines konzentrierten oder den eines gespritzten 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 Spritzzusatz; ihr Alkohol ist durch Gärung entstanden; sie besitzen die Bestandteile der Trauben: Traubenzucker, Phosphorsäure etc. in konzentrierter Menge und sind besonders als Medizinalweine geeignet.

II. Alkoholisierter Moste und Weine.

Die griechischen Süßweine, ebenfalls Trockenbeerweine, jedoch von geringerem Konzentrationsgrade wie die Tokayer, werden hergestellt aus Most der meist nur kurze Zeit an der Sonne getrockneten weißen Moskatol- und Malvasier-, der braunroten Mavrodaphne-Traube mit 28–33% Zucker. In den meisten Fällen jedoch wird die Gärung, welche bis zu 8–9% Alkohol glatt verläuft, dann aber infolge der klimatischen Verhältnisse Griechenlands durch Essiggärung gefährdet ist, durch Alkoholzusatz unterbrochen, so daß schließlich trotz geringerer Konzentration doch relativ zuckerreiche Weine mit 12–14% Alkohol gewonnen werden.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 alkoholisierter Mosten, den Süßweinen, welche durch einfachen Spritzzusatz 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 $\frac{1}{3}$ eingekochtem Most; sie erfahren nur einen geringen Spritzusatz; ihre Konzentration ist eine geringe, ihre Zusammensetzung eine sehr gleichmäßige, da die großen Lagerfässer (bis 500 hl enthaltend) nie völlig geleert, sondern stets wieder mit neuem Wein aufgefüllt werden; sie besitzen einen abnorm hohen, meist 0.092% übersteigenden Gehalt an Schwefelsäure. Ihr Zuckergehalt beträgt meist 3–5%, ihr Alkoholgehalt 14.0–15.5%, von dem 7–10% durch die alkoholische Gärung entstanden ist. Der P_2O_5 -Gehalt ist nicht besonders hoch, der zuckerfreie Extrakt bewegt sich nahe um 3%.

Vergl. W. Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 118.

Beim Sherry (Xeres) aus der spanischen Provinz Cadix wird die Gärung des Mostes ebenfalls durch Spritzusatz unterbrochen. Der Alkoholgehalt beträgt meist über 16%; alle echten Sherry enthalten infolge ihrer Behandlung mit Gips viel (mehr als 0.092%) Schwefelsäure.

Vergl. E. Borgmann u. W. Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1889. 28, 71.

Die Portweine, aus dem Weingebiete von Oporto, 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- bzw. 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 gespritzt, teils auch mit eingeschwefeltem Most (vinho surdo) versetzt der Gärung überlassen und zwar in warmen Lagern. „Dry Madeira“ wird der trockne, herbe Madeira bezeichnet zum Unterschiede von dem likörartigen.

Der Alkoholgehalt beträgt 13–16%, von dem ein erheblicher Teil durch alkoholische Gärung entstanden ist; der Phosphorsäuregehalt liegt bei nahezu 0.040%, der Schwefelsäuregehalt unter 0.092. Der Wein enthält manchmal viel flüchtige Säure, was nach Schmölder auch dadurch bedingt ist, daß die Gebinde nicht spundvoll gehalten werden.

Vergl. W. Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 110. 117. — H. Thoms u. C. Mannich, Ber. d. dtsh. Pharm. Ges. 1901. 11, 91.

III. Die Weine der 3. Klasse, die gezuckerten Süßweine, werden durch einfachen Zusatz von Rohrzucker (Zuckersirup, Stärkezucker) zum Moste oder gar zum gewöhnlichen Weine hergestellt. Geschah der Zusatz des Rohrzuckers vor der Gärung, so läßt sich derselbe nach vollendeter Gärung leider nicht nachweisen, ein Zusatz von Stärkezucker verrät sich bei der Polarisation; auch unvergorener Rohrzucker ist leicht nachweisbar.

Diese Weine besitzen nur einen geringen Gehalt an zuckerfreien Extraktstoffen, ebenso an Mineralbestandteilen, bes. Phosphorsäure. Vielfach haben sie noch einen gleichzeitigen Zusatz von Spirit und Konservierungsmitteln (Salizylsäure) erfahren.

Die sog. Façonweine sind Kunstprodukte, welche durch Vermischen von Wein, Wasser, Zucker, Spirit, 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 Zucker-gehalt 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 Zucker-gehalt des Mostes durch 2, um die Gewichtsprozente Alkohol des ent-
stehenden 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 $\frac{1}{4}\%$ 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 bzw. des spezifischen Gewichtes dann wie folgt vorgenommen.

a) Von dem direkt gefundenen spezifischen Gewichte des Mostes wird das spezifische Gewicht des auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten Destillates in Abzug gebracht. Diese Differenz ergibt nach Addition von 1 das für die Berechnung der Trockensubstanz erforderliche spezifische Gewicht.

Beispiel: Direkt gefundenes spez. Gew. des Mostes	= 1.0804
Spez. Gew. des Destillates	= 0.9982
	0.0822 + 1.
Das spez. Gew. für die Berechnung der	
Trockensubstanz	= 1.0822.

b) Zu den direkt gefundenen Oechsle-Graden des angegorenen Mostes wird das Zehnfache der gefundenen Gramme Alkohol in 100 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 angereichen Mostes ist dem ursprünglichen Moste gegenüber vermindert

1. durch den bereits gebildeten Alkohol;

2. durch das Verschwinden der diesem Alkohol entsprechenden Zuckermenge.

Dem Einflusse des Alkohols ist durch die Ermittlung des spez. Gew. des entgeisteten Mostes Rechnung getragen. Siehe Beispiel zu a). Die durch das Verschwinden von Zucker eintretende Verminderung des spez. Gewichtes beträgt für je 1 g Zucker in 100 ccm Most 3.75° Oechsle. Aus je 1 g Zucker entsteht nach Pasteur 0.485 g Alkohol; demnach würde für 1 g Alkohol $\frac{3.75}{0.485} = 7.73^\circ$ Oechsle in Rechnung zu bringen sein.

Für obiges Beispiel würde sich die Berechnung wie folgt gestalten.

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 Ermittlung 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 Trocken- substanz in 100 ccm Most	Grade Oechsle 15° C.	g Trocken- substanz in 100 ccm Most	Grade Oechsle 15° C.	g Trocken- substanz in 100 ccm Most	Grade Oechsle 15° C.	g Trocken- substanz in 100 ccm Most
50 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, füllt das überschüssige Blei mit phosphorsaurem Natron und füllt mit Wasser auf 500 ccm auf. Man läßt absitzen, filtriert von der überstehenden Flüssigkeit ab und bestimmt in je 25 ccm den Invertzucker nach Meißl.

Man entnimmt der Tabelle IV am Schlusse des Buches die dem gefundenen Kupfer entsprechende Menge Invertzucker und rechnet auf 100 ccm Most um.

5. **Polarisation.** 30 ccm Most werden mit Bleiessig (nach Bedarf; 4—6 ccm) gefällt, auf 66 ccm mit Wasser aufgefüllt und filtriert. 33 ccm des Filtrates werden mit 3 ccm kohlensaurem Natron gefällt, filtriert, das Filtrat mit einem Tropfen Eisessig angesäuert und im 200 mm-Rohre polarisiert. Die gefundene Drehung wird wegen der Verdünnung mit 2 und dann noch mit $\frac{6}{5}$ multipliziert.

6. **Bestimmung der Dextrose und Lävulose.** Die absoluten Mengen Dextrose und Lävulose werden nach folgenden, auf die Untersuchungen von O. Gubbe (Berl. Ber. 1885. 18, 2207) und H. Ost (das. 1891. 24, 1636) gestützten Formeln berechnet.

$$l = \frac{0.525 \cdot s + \alpha}{1.48}$$

l = Gramme Lävulose in 100 ccm Most,

d = „ Dextrose „ „ „

s = „ Gesamtzucker „ „ „

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 Auslaugungsverfahren bestimmt. (Geräumige Platinschale!)

11. **Phosphorsäure.** 50 ccm Most werden in einem mit Wattepfropf lose bedeckten Glaskölbchen bis zur vollendeten freiwilligen Gärung beiseite gestellt. Der Gehalt 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 $1\frac{1}{2}$ Liter zu entnehmen. Diese Menge genügt für die in der Regel auszuführenden Bestimmungen (siehe Nr. 5). Der Mehrbedarf für anderweite Untersuchungen ist von der Art der letzteren abhängig.

2. Die zu verwendenden Flaschen und Korke müssen vollkommen rein sein. Krüge oder undurchsichtige Flaschen, in welchen etwa vorhandene Unreinlichkeiten nicht erkannt werden können, dürfen nicht verwendet werden.

3. Jede Flasche ist mit einem das unbefugte Öffnen verhindernden Verschlusse und einem anzuklebenden Zettel zu versehen, auf welchem die zur Feststellung der Identität notwendigen Vermerke angegeben sind. Außerdem ist gesondert anzugeben: die Größe und der Füllungsgrad der Fässer² 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 (= $\frac{3}{4}$ 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, Böckern 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 Aufsätze für Korkverschluß versehenes Fläschchen von etwa 50 cem Inhalt mit einem etwa 6 cm langen, ungefähr in der Mitte mit einer eingritzten Marke versehenen Halse von nicht mehr als 6 mm lichter Weite anzuwenden.²

Das Pyknometer wird in reinem und trockenem Zustande leer gewogen, nachdem es $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde im Wagenkasten gestanden hat. Dann wird es gegebenenfalls mit Hilfe eines fein ausgezogenen Glockentrichtlers bis über die Marke mit destilliertem Wasser gefüllt und in ein Wasserbad von 15° C. gestellt. Nach halbständigem Stehen in dem Wasserbade wird das Pyknometer herausgehoben, wobei man nur den oberen leeren Teil des Halses anfaßt, und die Oberfläche des Wassers auf die Marke eingestellt. Letzteres geschieht durch Eintauchen kleiner Stäbchen oder Streifen aus Filtrierpapier, welche das über der Marke stehende Wasser aufsaugen. Die Oberfläche des Wassers bildet in dem Halse des Pyknometers eine nach unten gekrümmte Fläche; man stellt die Flüssigkeit in dem Pyknometerhalse am besten in der Weise ein, daß bei durchfallendem Lichte der schwarze Rand der gekrümmten Oberfläche die Pyknometermarke eben berührt. Nachdem man den inneren Hals des Pyknometers mit Stäbchen aus Filtrierpapier gereinigt hat, setzt man den Stopfen auf, trocknet das Pyknometer äußerlich ab, stellt es $\frac{1}{2}$ Stunde in den Wagenkasten und wägt. Die Bestimmung des Wasserinhaltes des Pyknometers ist dreimal auszuführen und aus den drei Wägungen das Mittel zu nehmen.

Nachdem man das Pyknometer entleert und getrocknet oder mehrmals mit dem zu untersuchenden Weine ausgespült hat, füllt man es mit dem Weine und verfährt genau in derselben Weise wie bei der Bestimmung des Wasserinhaltes des Pyknometers; besonders ist darauf zu achten, daß die Einstellung der Flüssigkeitsoberfläche stets in derselben Weise geschieht.

Die Berechnung des spezifischen Gewichtes geschieht nach folgender Formel: Bedeutet:

a das Gewicht des leeren Pyknometers,

b das Gewicht des bis zur Marke mit Wasser gefüllten Pyknometers,

c das Gewicht des bis zur Marke mit Wein gefüllten Pyknometers,

so ist das spezifische Gewicht s des Weines bei 15° C., bezogen auf Wasser von derselben Temperatur:

$$s = \frac{c - a}{b - a}.$$

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 trockenem Zustande, wägt dann genau 50 g Wasser ein, stellt das Pyknometer 1 Stunde in ein Wasserbad von 15° C. und ritzt an der Oberfläche der Flüssigkeit im Pyknometerhalse eine Marke ein. Das Auswägen des Pyknometers muß stets von dem Chemiker selbst ausgeführt werden. Bei Anwendung eines genau 50 g Wasser fassenden Pyknometers ist in der oben gegebenen Formel

$$b - a = 50 \text{ und } = 0.02 (c - a)."$$

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 Wein² 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 Kugelhöhre mit einem Liebig'schen 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 Kahlhaut findet, sind als verdorben anzusehen und nicht oder nur in bestimmter Richtung zu untersuchen.
— ² bzw. 50 ccm bei 15° C. mittels geeichter Pipette abgemessenen Weines.

Siehe indessen: C. Amthor, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1898. I, 811.

Einfacher ist es, von 100 ccm Wein etwa $\frac{3}{4}$ in ein geeichtes Meßkölbchen überzudestillieren, bei 15° auf 100 ccm aufzufüllen und das spezifische Gewicht des Destillates mittels Pyknometers zu ermitteln.

3. Bestimmung des Extraktes (Gehaltes an Extraktstoffen).

„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 $2\frac{1}{2}$ Stunden in einen Trockenkasten, zwischen dessen Doppelwandungen Wasser lebhaft siedet, läßt dann im Exsikkator erkalten und findet durch Wägung den genauen Extraktgehalt.

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:

$$x = 100 \frac{b}{a} \text{ Gramm Extrakt in 100 ccm Wein.}$$

c) Ist E gleich 4 oder größer als 4, so gibt diese Zahl endgültig die Gramme Extrakt in 100 ccm Wein an.

Um einen Wein, der seiner Benennung nach einem inländischen Weinbaugebiete entsprechen soll, nach Maßgabe der Bekanntmachung vom 2. Juli 1901 zu beurteilen und demgemäß den Extraktgehalt des vergorenen Weines (siehe Nr. 3 Abs. 1) zu ermitteln, sind die bei der

Zuckerbestimmung (vergl. Nr. 10) gefundenen Zahlen zu Hilfe zu nehmen. Beträgt danach der Zuckergehalt mehr als 0.1 g in 100 ccm Wein, so ist die darüber hinausgehende Menge von der nach Nr. 3a, 3b oder 3c gefundenen Extraktzahl abzuziehen. Die verbleibende Zahl entspricht dem Extraktgehalte des vergorenen Weines.“

Nach W. Möslinger¹ werden 50 ccm Wein von 15° C. in einer Platinschale von 85 mm oberem Durchmesser, 20 mm Höhe und 75 ccm Inhalt, welche ungefähr 20 g wiegt, auf lebhaft kochendem Wasserbade, das mit Ring oder Ausschnitt von 60 mm lichtigem Durchmesser versehen ist, an zugfreiem Orte bis zur dickflüssigen Beschaffenheit eingedampft. Diese Operation nimmt etwa 40 Min. in Anspruch. Gegen Ablauf dieser Zeit beobachtet man unausgesetzt das Fortschreiten der Eindampfung und sorgt, sobald der Wein schwieriger fließt, durch öfteres Neigen der Schale nach allen Seiten nach Möglichkeit dafür, daß alle Teile des Schaleninhaltes durch den noch herumfließenden Anteil immer aufs neue benetzt werden, bis zum Eintritt des Endpunktes der Abdampfung. Letzterer ist erreicht, sobald die Flüssigkeit sich durch das Neigen der Schale nicht mehr sofort, sondern erst nach kurzem Zuwarten zu einem langsam fließenden Tropfen vereinigen läßt und beim Erkalten der Schale so gut wie ganz unbeweglich wird. Alsdann wird die Schale außen abgetrocknet und in die Zelle eines besonders eingerichteten Trockenschrankes (mit kleinen Einzelzellen von etwa 10 cm Tiefe, 10 cm Breite und 5 cm Höhe. Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 414) verbracht, dessen Wasser sich bereits im Sieden befindet. Nach 2½ 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, 659.

Es empfiehlt sich, bei Süßweinen (wo keine direkte Extraktbestimmung ausgeführt wird) zur Kontrolle des rechnerisch gefundenen Extraktwertes das spezifische Gewicht des entgeisteten (auf etwa $\frac{1}{3}$ eingeeengten und wieder auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllten) Weines direkt zu bestimmen.

Vergl. W. Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1899. 38, 35.

Bezüglich der Extrakttablelle 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 Extrakttablelle 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 kohlensäure 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.“

$$\begin{array}{rcl} \text{BaSO}_4 \times 0.3429 = \text{SO}_3; & \text{BaSO}_4 \times 0.7468 = \text{K}_2\text{SO}_4. \\ 233.46 & 80.06 & 174.36 \end{array}$$

Nach W. Fresenius¹ läßt sich der BaSO₄-Niederschlag leichter klar abfiltrieren, wenn man vor der Fällung einige Tropfen Chlorammonium zusetzt.

Da der BaSO₄-Niederschlag meist kleine Mengen BaCl₂ mit sich reißt, die auch durch das Auswaschen nicht völlig entfernt werden, würde durch das Abrauchen des Niederschlages mit H₂SO₄ aus dem BaCl₂ auch BaSO₄ entstehen.

Beim Verbrennen des Niederschlages mit dem Filter kann ein Teil BaSO₄ durch Kohle zu BaS reduziert werden, beim Glühen kleiner Niederschlagsmengen an der Luft wird jedoch BaSO₄ zurückgebildet. Größere Mengen BaSO₄ sollen nicht mit dem Filter verbrannt werden.

BaSO₄-Niederschläge aus Rotwein enthalten oft Farbstoffe und andere Salze. Zu ihrer Reinigung wird der geglühte Niederschlag mit etwas Na₂CO₃ und KNO₃ geschmolzen, die Schmelze in H₂O gelöst, der Rückstand abfiltriert und ausgewaschen, die alkalische Lösung mit HCl angesäuert, zur Verjagung der Salpetersäure abgedampft, mit HCl aufgenommen und mit BaCl₂ gefällt.

M. Ripper (Journ. prakt. Chem. 1892. 46, 427) behandelt das geglühte BaSO₄ 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 Erde² 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 einschlagen³: Man bereitet sich eine Chlorbaryumlösung, indem man 10 g trocknes kristallisiertes Chlorbaryum (BaCl₂ + 2 H₂O) 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 K₂SO₄ 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 BaCl₂ 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 K₂SO₄ (= 0.092 g SO₃) 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 $\frac{1}{4}$ normal ist, titriert. Wird Normallauge verwendet, so müssen Büretten von etwa 10 ccm Inhalt benutzt werden, welche die Abschätzung von $\frac{1}{10}$ ccm gestatten. Der Sättigungspunkt wird durch Tüpfeln auf empfindlichem violetten Lackmuspapier festgestellt; dieser Punkt ist erreicht, wenn ein auf das trockene Lackmuspapier aufgesetzter Tropfen keine Rötung mehr hervorruft. Die freien Säuren sind als Weinsäure zu berechnen.“

Da die Weinsäure $\begin{array}{l} \text{CH(OH) - COOH} \\ \text{CH(OH) - COOH} \end{array}$ zweibasisch ist, entspricht

1 Mol. KOH = $\frac{150}{2} = 75$ Mol., 1 ccm Norm.-KOH also 0.075 Weinsäure.

Wurden zur Sättigung von 25 ccm Wein 6 ccm $\frac{1}{4}$ Norm.-KOH verbraucht, so enthalten 100 ccm = $6 \times 0.075 = 0.45$ g freie Weinsäure;
 $\left(\frac{6 \times 0.075 \times 4}{4} = 0.45 \right)$.

$\frac{1}{2}$ Nor = 0,0375 Weins.

Bei Weißweinen setzt man, um den Neutralitätspunkt annähernd zu erkennen, einige Tropfen Lackmустinktur zu.

Die freien Säuren (Gesamtsäure) des Weines werden, wie bisher üblich, als Weinsäure berechnet, obschon dieselben meist nur sehr wenig oder gar keine freie Weinsäure enthalten.

Es ist praktisch, bei der Herstellung der $\frac{1}{4}$ Norm.-NaOH von der Weinsäure als Grundlage auszugehen. (A. Halenke u. W. Möslinger.¹)

Herstellung der Normal-Weinsteinsäurelösung: 18.75 g = $\frac{1}{4}$ Äquivalent chemisch reine kristallisierte bei 100° getrocknete Weinsäure werden in einem $\frac{1}{4}$ Liter-Kolben in Wasser gelöst; Auffüllen bei 15° C.

Zur Herstellung der Lauge löst man reine Soda im doppelten Gewichte H₂O, kocht und setzt so lange Kalkmilch zu, bis eine filtrierte Probe, in verdünnte HCl gegossen, keine CO₂-Entwicklung mehr zeigt. Man läßt die Flüssigkeit sich klären und zieht sie mittels Hebers in eine Glasflasche ab. Verdünnen mit ausgekochtem Wasser und Einstellen.

Titerstellung. 20 ccm der Weinsäurelösung werden zum Sieden erhitzt und mit NaOH versetzt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf neutralem Lackmuspapier (Azolitminpapier) eben keinen roten Fleck mehr gibt. Eventuell weiteres Verdünnen der Natronlauge, bis 20 ccm derselben genau 20 ccm Weinsäurelösung neutralisieren. Die so erhaltene Normal-NaOH wird, um $\frac{1}{4}$ Normal-Lauge zu erhalten, aufs Vierfache mit ausgekochtem Wasser verdünnt. Nochmalige Kontrolle mit Normal-Weinsteinsäure. — Eventuell Herstellung einer $\frac{1}{4}$ Normal-Weinsteinsäurelösung. Dieselbe ist nicht besonders haltbar.

Azolitminpapier²: 0.2 g feingepulverte Azolitminsäure³ werden in einer Porzellanschale in 250 ccm siedendheißem Wasser und 1.25 ccm Normal-Alkali gelöst. Durch diese Lösung zieht man Streifen neutralen Filtrierpapiere⁴ 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 Durch-

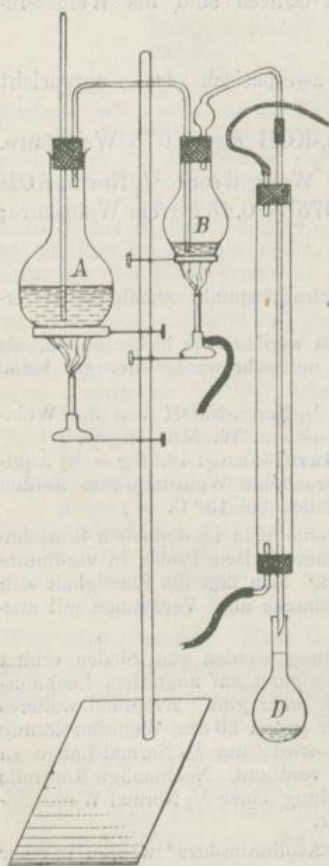


Fig. 18.

bohrungen; 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 Liebig'schen 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.“

1 ccm $\frac{1}{10}$ 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 Einstromungsspitze 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 $\frac{1}{10}$ Norm.-KOH titrieren. Die zur Sättigung der gesamten flüchtigen Säuren des Weines nötige Menge $\frac{1}{10}$ Norm.-KOH beträgt gewöhnlich nicht mehr als die doppelte Menge des für das alkoholische Destillat von 100 ccm Wein benötigte Menge $\frac{1}{10}$ N.-KOH.

8. Bestimmung der nichtflüchtigen Säuren.

„Die Menge der nichtflüchtigen Säuren im Weine, welche als Weinsäure 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 zerfällt. 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. Möslinger¹ 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 $\frac{1}{10}$ 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. Möslinger² 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 $\frac{1}{2}$ 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 Stehzyylinder, 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 $\frac{1}{10}$ Norm.-Alkali, läßt die Mischung 24 Stunden in verschlossenem Kolben stehen und titriert dann das nicht gebundene Alkali mit $\frac{1}{10}$ Normal-Schwefelsäure zurück (Zugabe überschüssiger Schwefelsäure und Zurücktitrieren des Überschusses mit $\frac{1}{10}$ Norm.-Kalilauge). Von der verbrauchten Alkalimenge zieht man die nach 6. gefundene, zur Sättigung der Gesamtsäuren des Weines erforderliche Menge $\frac{1}{10}$ Norm.-Alkali ab, um die zur Verseifung der Gesamtester erforderlichen Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge zu erhalten. — Die zur Verseifung der Ester in 100 ccm Wein nötige Menge $\frac{1}{10}$ Norm.-Alkali bezeichnet man als Esterzahl.

b) Flüchtige Ester. Man destilliert von 100 ccm Wein bei kleiner Flamme etwa 90 ccm in ein 100 ccm-Kölbchen, füllt mit ausgekochtem destilliertem Wasser bis zur Marke auf und titriert in 25 ccm die freie flüchtige Säure nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthalein und 25 ccm absolutem, neutralem Alkohol mit $\frac{1}{10}$ Norm.-Alkali. Weitere 25 ccm des Destillates versetzt man mit 25 ccm absolutem, neutralem Alkohol und 25 ccm $\frac{1}{10}$ Norm.-Kalilauge, läßt 2—3 Stunden verschlossen stehen und mißt (wie sub a) den Alkaliüberschuß mit $\frac{1}{10}$ Norm.-Säure zurück. Die Differenz zwischen den gefundenen, auf 100 ccm Wein berechneten Mengen Alkali in Kubikzentimetern gibt die Esterzahl der flüchtigen Ester.

Die Differenz zwischen der 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. Beur. d. Weines, 197.

9. Bestimmung des Glycerins.

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 Kalkhydrat¹, 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 Siedens¹ 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 ein² 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 1½ 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 Wasserbade³, wobei wallendes Sieden der Lösung zu vermeiden ist. Nachdem der Rückstand im Wägegläschen dickflüssig geworden ist, bringt man das Gläschen in einen Trockenkasten⁴, zwischen dessen Doppelwandungen Wasser lebhaft siedet, läßt nach einstündigem Trocknen im Exsikkator erkalten und wägt.

Berechnung. Wurden a Gramm Glyzerin gewogen, so sind enthalten:

$$x = 1.111 a \text{ Gramm Glyzerin in 100 ccm Wein.}^{\text{a}}$$

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 cem 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:

$$x = 2.222 \text{ } a \text{ Gramm Glyzerin in 100 cem Wein.}$$

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. Ctrhl.* 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. Ctrhl.* 1892. **33**, 369. — P. Kulisch, *Forschungsab.* 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 werden²; Weine, die mehr als 1 g Zucker in 100 ccm enthalten, müssen dagegen soweit verdünnt werden, daß die verdünnte Flüssigkeit höchstens 1 g Zucker in 100 ccm enthält. Die für den annähernden Zuckergehalt gefundene Zahl (Extrakt weniger 2) gibt an, auf das wievielfache Maß man den Wein verdünnen muß, damit die Lösung nicht mehr als 1% Zucker enthält. Zur Vereinfachung der Abmessung und Umrechnung rundet man die Zahl (Extrakt weniger 2) nach oben zu auf eine ganze Zahl ab. Die für die Verdünnung anzuwendende Menge Wein ist so auszuwählen, daß die Menge der verdünnten Lösung mindestens 100 ccm beträgt. Enthält beispielsweise ein Wein 4.77 g Extrakt in 100 ccm, dann ist der Wein zur Zuckerbestimmung auf das $4.77 - 2 = 2.77$ fache oder abgerundet auf das dreifache Maß mit Wasser zu verdünnen. Man läßt in diesem Falle aus einer Bürette 33.3 ccm Wein von 15° C. in ein 100 ccm-Kölbchen fließen und füllt den Wein mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf.“

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 neutralisiert³ 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 Natriumkarbonat¹, schüttelt um und füllt die Mischung bei 15° C. auf 100 ccm auf. Entsteht durch den Zusatz von Natriumkarbonat eine Trübung, so läßt man die Mischung 2 Stunden stehen und filtriert sie dann. Das Filtrat dient zur Bestimmung des Zuckers.

An Stelle der Tierkohle kann zur Entfernung von Gerbstoff und Farbstoff aus dem Weine auch Bleiessig benutzt werden. In diesem Falle verfährt man wie folgt: 160 ccm Wein werden in der vorher beschriebenen Weise neutralisiert und entgeistet und der entgeistete Weinrückstand bei 15° C. mit Wasser auf das ursprüngliche Maß wieder aufgefüllt. Hierzu setzt man 16 ccm Bleiessig, schüttelt um und filtriert. Zu 88 ccm des Filtrates fügt man 8 ccm einer gesättigten Natriumkarbonatlösung oder einer bei 20° C. gesättigten Lösung von Natriumsulfat, schüttelt um und filtriert aufs neue. Das letzte Filtrat dient zur Bestimmung des Zuckers. Durch die Zusätze von Bleiessig und Natriumkarbonat oder Natriumsulfat ist das Volumen des Weines um $\frac{1}{5}$ vermehrt worden, was bei der Berechnung des Zuckergehaltes zu berücksichtigen ist.“

An Stelle der hier angeführten ungewöhnlichen Mengenverhältnisse nimmt man besser 200 ccm Wein, 20 ccm Bleiessig, 110 ccm Filtrat und 10 ccm Natriumkarbonatlösung. Statt Natriumkarbonat wird besser Natriumphosphat verwendet.

Vergl. A. Bornträger, Ztschr. angew. Chem. 1889, 477. 505. 538. — Stern und Fränkel, sowie Stern u. Hirsch, Das. 1893, 579; 1894, 116. — A. Bornträger, Das. 1894, 521. — Seyda und Woy, Das. 1895, 286. — A. Bornträger, Das. 1897, 155; Ztschr. anal. Chem. 1898, 37, 145. — C. Amthor, 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 Asbestfiltrerröhrchens geschieht durch Auflösen des Kupfers in heißer Salpetersäure, Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther, Trocknen und Erhitzen im Wasserstoffstrome.

b) Bestimmung des Rohrzuckers.

Man mißt 50 ccm des in der vorher beschriebenen Weise erhaltenen entgeisteten, alkalisch gemachten, gegebenenfalls von Gerbstoff und Farbstoff befreiten und verdünnten Weines mittels einer Pipette in ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt, neutralisiert genau mit Salzsäure, fügt sodann 5 ccm einer 1 proz. Salzsäure hinzu und erhitzt die Mischung eine halbe Stunde im siedenden Wasserbade. Dann neutralisiert man die Flüssigkeit genau, dampft sie im Wasserbade etwas ein, macht sie mit einer Lösung von Natriumkarbonat schwach alkalisch und filtriert sie durch ein kleines Filter in ein 50 ccm-Kölbchen, das man durch Nachwaschen bis zur Marke füllt. In 25 ccm der zuletzt erhaltenen Lösung wird, wie unter Nr. 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:

$$x = 0.95 (b - a) \text{ Gramm Rohrzucker in 100 ccm Wein.}$$

Anmerkung. Es ist stets anzugeben, ob die Entfernung des Gerbstoffes und Farbstoffes durch Kohle oder durch Bleiessig stattgefunden hat.

Der oben vorgeschriebene Zusatz von 5 ccm einer 1 proz. Salzsäure auf 50 ccm Wein zum Zwecke der Invertierung von Rohrzucker genügt nicht in allen Fällen, da unter Umständen nur eine Umsetzung der Salzsäure mit den Salzen der organischen Säuren stattfindet, so daß nur schwächere, organische Säuren in freiem Zustande vorhanden sind.

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 Bleiessig¹, 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 Weines² werden mit 2 ccm Fehlingscher Lösung — diese ist getrennt aufzubewahren und jedesmal frisch zu mischen — in einem Reagenzglas 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 gefüllt, 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 niedriger Temperatur auf einem Uhrglase verdunsten; bei Vorhandensein von Mannit kristallisiert dieser nach 24 Stunden in Gestalt sehr feiner, seidenartig glänzender Nadeln aus.

Methoden zur quantitativen Bestimmung des Mannits siehe K. Windisch l. c. 222.

Vergl. U. Gayon u. E. Dubourg, Annal. de l'Institut. Pasteur 1894. 8, 109; Hilgers Vierteljahrsschr. 1894. 9, 88 u. 233.

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 neutralisiert¹, im Wasserbade auf $\frac{1}{3}$ eingedampft², 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 versetzt¹; 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 $\frac{1}{10}$ vermehrt worden, worauf Rücksicht zu nehmen ist.³

b) Bei Rotweinen. 60 ccm Rotwein werden mit Alkali neutralisiert, im Wasserbade auf $\frac{1}{3}$ eingedampft, filtriert, auf das ursprüngliche Maß wieder aufgefüllt und mit 6 ccm Bleiessig versetzt. Man filtriert den Niederschlag ab, setzt zu 33 ccm des Filtrates 3 ccm einer gesättigten Lösung von Natriumkarbonat oder einer bei 20° C. gesättigten Lösung von Natriumsulfat, filtriert den Niederschlag ab und polarisiert das Filtrat. Der von dem Rotweine eingenommene Raum wird durch die Zusätze um $\frac{1}{5}$ vermehrt.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, Forschungsab. 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 bzw. 45 ccm und dampft auf 30 bzw. 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, füllt 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 Bleiessigniederschlag 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 (± 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 Zollinversionsvorschrift 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 rein gezüchteter 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, füllt mit Bleiessig etc., filtriert und polarisiert.

Zeigt sich jetzt Rechtsdrehung, so war die $\pm$ -Drehung durch Kartoffelzucker und linksdrehenden Zucker bedingt.

2. Die direkte Polarisation ergab eine Rechts(+)-drehung:

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 $\frac{1}{3}$ 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 $20-25^{\circ}$ C. stehen gelassen, bis die Gärung beendet ist.¹

β) Die vergorene Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen einer 20 proz. Kaliumacetatlösung versetzt² 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 Hefextraktstoffe) 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 bzw. 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. Grünhut² 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° und 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. Ctrrh. 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 Cazeneuve¹ empfohlen: Zu 10 ccm Wein wird eine kleine Messerspitze voll (0.2 g) gelbes Quecksilberoxyd im Probierzylinder zugesetzt und wenigstens $\frac{1}{2}$ Minute lang tüchtig umgeschüttelt, oder aber nach dem ersten Schütteln bis zum Sieden erwärmt und hierauf durch ein doppeltes Faltenfilter filtriert. Besteht der Farbstoff ganz oder teilweise aus Säurefuchsin oder einem der gebräuchlichen Azofarbstoffe, so bleibt das Filtrat rot, während der natürliche Weinfarbstoff zerstört wird. — Die Wirkung des Quecksilberoxyds ist hier nicht eine oxydierende, sondern dasselbe wirkt auf den Farbstoff lackbildend. — Bei sehr gerbstoffreichen Naturweinen ist das Filtrat bisweilen schwach grau. — Die Empfindlichkeit der Methode ist für die Azofarbstoffe etwas weniger groß, als für 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 $\frac{1}{10}$ Vol. einer 10 proz. Lösung von saurem schwefelsaurem Kali versetzt und mit weißen, entfetteten (mit Äther oder Soda, Kali- oder Natronlauge behandelten) Wollfäden 10 Minuten lang gekocht. Der natürliche Weinfarbstoff färbt die Wolle nur schwach rötlich; Teerfarben, besonders Azofarbstoffe, geben mehr oder minder intensive Rotfärbungen.

*W. Fresenius*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 $\frac{1}{4}$ Stunde gekocht. Dann wird die Wolle mit Wasser gewaschen und nun, um ihr den natürlichen Weinfarbstoff zu entziehen, $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit Wasser gekocht, dem 10 Tropfen Salzsäure zugesetzt sind. Man wäscht die Wolle dann wieder mit Wasser aus und erhitzt danach mit Wasser, dem 10 Tropfen Ammoniak zugefügt sind. Dies nimmt den betreffenden fremden Farbstoff auf und ist nun rot gefärbt. Man nimmt die Wolle aus der ammoniakalischen Flüssigkeit, säuert diese mit HCl an und kocht nach Zufügen neuer, reiner Wollfäden, welche den Farbstoff nun rein aufnehmen.

Weil durch die vorstehenden einzelnen Methoden nicht alle Teerfarben nachgewiesen werden können, müssen stets sämtliche Verfahren angewendet werden.

Der Nachweis 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 Eiweißlösung⁵ 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 Weinsteinensäure, des Weinsteinsteins und der an alkalische Erden gebundenen Weinsteinensäure.⁶

a) Bestimmung der Gesamtweinsteinensäure.

„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 H₂O 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 kristallinen Niederschlag ab. Hierzu bedient man sich eines Gooch'schen Platin- oder Porzellantiegl's mit einer dünnen Asbestschicht, welche mit einem Platindrahtnetz von mindestens $\frac{1}{2}$ 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 kristallinen Niederschlages dient ein Gemisch von 15 g Chlorkalium, 20 ccm Alkohol von 95 Maßprozent und 100 ccm destilliertem Wasser. Das Becherglas wird etwa dreimal mit wenigen Kubikzentimetern dieser Lösung abgespült, wobei man jedesmal gut abtröpfeln läßt. Sodann werden Filter und Niederschlag durch etwa dreimaliges Abspülen und Aufgießen von wenigen Kubikzentimetern der 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 $\frac{1}{4}$ 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 abgetrennten Weinsteins erforderlichen Menge $\frac{1}{4}$ Norm.-Alkali noch 0.6 ccm $\frac{1}{4}$ Norm.-Alkali, d. i. für Normal-Alkali noch 0.15 ccm Norm.-Lauge zugezählt werden müssen.

Die Gesamtweinsäure wird in Form von Bitartrat titriert, sie verhält sich wie eine einbasische Säure. 1 Mol. KOH entspricht hier 1 Mol. Weinsäure; 1 ccm Norm.-KOH = 0.150 g Weinsäure, während bei der zweibasischen freien Weinsäure jedes Molekül KOH nur $\frac{1}{2}$ Mol. Weinsäure entspricht, also 1 ccm Norm.-Lauge = 0.075 g Weinsäure.

Beispiel: 100 ccm Wein oder Most gebrauchten nach obiger Methode 16.0 ccm bzw. $16 + 0.6$ (Korrektur) = 16.6 ccm $\frac{1}{4}$ Norm.-KOH oder $16 : 4 = 4 + 0.15$ (Korrektur) = 4.14 ccm Norm.-Alkali.

Die korrigierte Acidität des die Gesamtweinsäure enthaltenden Weinstones pro 100 ccm Wein, ausgedrückt in Kubikzentimetern Norm.-Alkali, ist also = 4.14 ccm. 100 ccm Wein enthalten also $4.15 \times 0.150 = 0.6225$ g Gesamtweinsäure.

b) Alkalinität der Gesamtasche. Bestimmung der freien Weinsteinsäure.

Unter „Alkalinität“ der Asche versteht man die Menge der bei der Veraschung entstandenen kohlensauren Salze, bzw. die Menge der ursprünglich in der sauren Lösung an organische Säuren gebundenen Basen, ausgedrückt in Kubikzentimetern Normal-Alkali.

Dieselbe wird nach untenstehender Methode bestimmt, welche auf folgender Überlegung beruht: Alle an Basen gebundene Weinsäure ist im Weine als saures Salz (Bitartrat) vorhanden, da die Weinsäure in sauren Lösungen kein neutrales Salz bildet. Beim Veraschen des Weines geben die Bitartrate kohlensaure Salze (2 Mol. Bitartrate geben 1 Mol. Karbonat), deren Menge alkalimetrisch durch Titration mit $\frac{1}{4}$ Norm.-HCl bestimmt wird.

„50 ccm eines gewöhnlichen ausgegorenen Weines, bzw. 25 ccm eines erheblichen Mengen Zucker enthaltenden Weines, werden in der unter Nr. 4 vorgeschriebenen Weise in einer Platinschale verascht. Die Asche wird vorsichtig mit 20 ccm $\frac{1}{4}$ Norm.-Salzsäure versetzt und nach Zusatz von 20 ccm destilliertem Wasser über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt.¹ Die heiße Flüssigkeit wird mit $\frac{1}{4}$ Normal-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem, blauvioletttem 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 $\frac{1}{4}$ Normal-HCl,

100 ccm Wein also 12.8 ccm $\frac{1}{4}$ 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 erheblichen 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 $\frac{1}{4}$ Normal-Salzsäure versetzt und über einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die heiße Lösung wird mit $\frac{1}{4}$ Normal-Alkalilauge unter Verwendung von empfindlichem blau-violetten Lackmuspapier titriert.“

Diesem Verfahren wurde von P. Kulisch, P. Kohlmann und M. Höppner¹ wenig praktischer Wert beigelegt, da in der Weinasse 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. Grünhut² weist nun darauf hin, daß die Theorie der Weinsteinbestimmung nur die Ermittlung 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. $\text{HCl} = \frac{1}{2}$ Mol. $\text{K}_2\text{CO}_3 = 1$ 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 Weinstains pro 100 ccm Wein, ausgedrückt in Kubikzentimetern Normal-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 Weinsäure 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 $\frac{1}{4}$ 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. öf. Chem. 1898. 4, 634.

15. Bestimmung der Schwefelsäure in Weißweinen.

„Das unter Nr. 5 für Rotweine angegebene Verfahren zur Bestimmung der Schwefelsäure gilt auch für Weißweine.“

16. Bestimmung der schwefligen Säure.

„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 Liebig'schen Kühler; an diesen schließt sich luftdicht mittels durchbohrten Stopfens eine kugelig aufgeblasene U-Röhre (sog. Peligotsche Röhre).

Man leitet durch das bis auf den Boden des Kolbens führende Rohr Kohlensäure, bis alle Luft aus dem Apparate 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 Zeit³ und fällt die durch Oxydation der schwefligen Säure entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Der Niederschlag von Baryumsulfat wird genau in der unter Nr. 5 vorgeschriebenen Weise weiter behandelt.“

$\text{BaSO}_4 \times 0.2748$ bzw. 0.27439 (Atomgew. 1902) = SO_2 .

Die amtliche Anweisung enthält außer diesem Verfahren zum Nachweise der Gesamt-schwefligen Säure noch folgende beiden, von M. Ripper⁴ eingeführten Methoden zur Bestimmung der gesamten schwefligen, sowie der freien bzw. 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 Kohlensäurestrom, 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 $\frac{1}{50}$ Norm-Jodlösung; man läßt die Jodlösung hierbei rasch, aber vorsichtig so lange zutropfen, bis die blaue Farbe die Jodstärke nach vier- oder fünfmaligem Umschwenken noch kurze Zeit anhält.“

„Die Bestimmung der freien schwefligen Säure geschieht nach folgendem Verfahren: Man leitet durch ein Kölbchen von etwa 100 ccm Inhalt 10 Minuten lang Kohlensäure, entnimmt dann aus der frisch entkorkten Flasche mit einer Pipette 50 ccm Wein und läßt diese in das mit Kohlensäure gefüllte Kölbchen fließen. Nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure wird die Flüssigkeit in der vorher beschriebenen Weise mit $\frac{1}{50}$ Normal-Jodlösung titriert.“

1 ccm $\frac{1}{50}$ 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 an¹ und füllt die aus dem Saccharin entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum in der unter Nr. 5 vorgeschriebenen Weise.²

$\text{BaSO}_4 \times 0.7857$ bzw. 0.78428 (Atomgew. 1902) = Saccharin.

F. Wirthle³ 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) Ätznatron⁴ hinzu, erhitzt ihn hierauf in einem kleinen, mit Einsatz versehenen Lufttrockenkasten langsam auf 215° und erhält die Temperatur $\frac{1}{4}$ Stunde zwischen 215 und 220° C., wobei jedoch das Thermometer so in den Trockenschrank eingesetzt wird, daß dasselbe vom 37. Grade an über den Kork des Trockenkastens hinausragt. Die erkaltete Schmelze wird mit warmem Wasser aufgenommen, mit Salzsäure vorsichtig angesäuert und mit Äther-Petroläther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung verdampft man vorsichtig, nimmt den Rückstand mit einigen Kubikzentimetern Wasser auf und fügt tropfenweise verdünnte Eisenchloridlösung hinzu, welche in einer 1 ccm dicken Schicht höchstens blaßgelb gefärbt ist. Lagen nur minimale Mengen Saccharin, d. h. weniger als 1 mg 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 gefällttem kohlen-sauren 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. Morpurgo¹ $\frac{1}{2}$ Liter Wein mit $\frac{1}{20}$ seines Gewichtes (25 g) Bleikarbonat, verdampft die Mischung auf dem Wasserbade bis zu einem dicken Brei und zieht diesen mehrmals mit Alkohol aus; die alkoholischen Auszüge trocknet man vollständig ein, zieht den Rückstand mit Äther aus und verdunstet diesen. Der nun verbleibende Rückstand besteht größtenteils aus Dulcin, das man an seinem süßen Geschmacke und seinen physikalischen Eigenschaften erkennt. Siehe S. 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 Petroleum-äther versetzt² und mit der Vorsicht häufig umgeschüttelt, daß keine Emulsion entsteht³, aber doch eine genügende Mischung der Flüssigkeiten stattfindet. Hierauf hebt man die Äther-Petroleumätherschicht ab, filtriert sie durch ein trocknes Filter⁴, 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 Farbtones 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-Petrol-äther, 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. Ctrh. 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. Ripper¹ 10 ccm Wasser und 2 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.12, legt längere Zeit (1 Stdn.) einen Streifen Curcumapapier² 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. Kulisch³ 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. Soltzien, 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. Ctrh. 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. Hubert⁴ füllen das Fluor aus dem alkalischen Weine mit Chlorealcium, 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 trinkt 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 hinzu¹, 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 Polarisationssebene 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 Eisenoxys 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 Eisenoxysalz 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 reiner 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 das Ende der Titration die Chamäleonlösung sehr langsam zufließen läßt, und beachtet, daß die Indigolösung für sich allein ebensoviel oder besser noch einige Kubikzentimeter Chamäleon mehr verlangt, wie die 10 ccm Wein. Ist das nicht der Fall, so setzt man entsprechend mehr Indigolösung zu, etwa 30 oder 40 ccm auf 10 ccm Wein. Der Versuch wird zweimal ausgeführt.

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	}	erforderten 22.55 ccm Chamäleon.
10 ccm H_2SO_4 (1:3)		
10 ccm entgeist. Wein		
1 l H_2O		

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	}	erforderten 10.35 ccm Chamäleon.
10 ccm H_2SO_4 (1:3)		
10 ccm des entgeisteten und mit Tierkohle behandelten Weines		
1 l H_2O		

Desgleichen

10.40 ccm Chamäleon

20.75 ccm Chamäleon

Ab für 40 ccm Indigo = 19.10 „ „

Bleibt für oxydable Subst. (Nichtgerbsäure) = 1.65 „ Cham.-Verbrauch.

Für Farb- und Gerbstoff in 20 ccm Wein wurden also verbraucht 25.95 - 1.65 = 24.30 ccm Chamäleon.

100 ccm Wein gebrauchten also $24.3 \times 5 = 121.5$ ccm Chamäleon für Farb- und Gerbstoff.

Da nun 24.6 ccm Chamäleonlösung = 0.063 g Oxalsäure = 0.04157 g Tannin entsprechen, so finden wir den Gerb- und Farbstoffgehalt von 100 ccm Wein nach folgender Gleichung:

$$\frac{24.6}{0.04157} = \frac{121.5}{x} = 0.2052 \text{ g Farb- und Gerbstoff auf Tannin berechnet.}$$

Nach Neubauers Versuchen erfordern selbst die in Rotweinen enthaltenen Pigmente nur verhältnismäßig kleine Mengen von Chamäleon zur Oxydation (im Vergleich zum Gerbstoff); man wird sich dem wahren Gerbstoffgehalte der Rotweine sehr nähern, wenn man von dem gefundenen Tannin 0.01—0.02 g pro 100 ccm für den Farbstoff in Abzug bringt.

Vergl. M. Barth, Ber. üb. d. 17. Vers. bayr. Vertr. d. angew. Chem. in Speier 1898, 74.

Siehe auch Ruoss (Ztschr. anal. Chem. 1902. 41, 717), dessen neuestes Verfahren zur quantitativen Gerbsäurebestimmung hier kurz angeführt sei.

Erforderliche Lösungen:

1. $\frac{1}{2}$ Norm.-Sodalösung (71.3625 g kristallisierter Soda im Liter);
2. ca. $\frac{1}{2}$ Normal-Eisenlösung (nicht unter $\frac{1}{2}$ normal) mit 50 g Ferrisulfat (*Ferum sulfuricum pur. oxydat. Merck, Darmstadt*) [oder auch mit entsprechenden Mengen von Eisenaun 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 Säuretitler 6, und 5 g Natriumtartrat kalt gelöst zu 1 Liter.

In 1 Liter Essigsäure vom Titer 6 werden 5 g Natriumtartrat kalt gelöst; man kann auch 800 ccm Essigsäure vom Titer 7.5 mit 200 ccm Natriumtartrat-lösung, welche 5 g Natriumtartrat enthält, mischen. — 50 ccm Wasser + 10 ccm Sodalösung + 10 ccm Eisenlösung geschüttelt und sofort mit 25 ccm 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 $\frac{1}{4}$ 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 gegläht (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 Tropfen¹ 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

$$\text{AgCl} \times 0.2472 = \text{Cl}$$

143.38

35.45

$$\text{AgCl} \times 0.4080 = \text{NaCl}$$

143.38

58.5

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 verföhrt nach Volhard (Ansäuern mit Salpetersäure, Zusatz von Eisenaunlösung und überschüssiger $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung, Zurücktitrieren mit $\frac{1}{10}$ Normal-Rhodankalilösung; 1 ccm $\frac{1}{10}$ 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 Gemisch² 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 Ammoniak¹ 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.“

$$\frac{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}{222.72} \times 0.6375 = \frac{\text{P}_2\text{O}_5}{142}$$

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 sauren Phosphate, die beim Erhitzen in Pyrophosphate übergehen, eine kleine Menge elementaren Phosphors entstehen könnte, dessen Verbrennen mit Verlusten an Phosphorsäure verbunden wäre. Nach R. Woy² 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 Aufblühen), 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. Fresenius¹ 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 Bodensatz 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 1 a 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.
Röttger, Nahrungsmittelchemie. 2. Aufl.

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 $\frac{1}{2}$ bis 1 Liter elektrolytisch bestimmt. Das auf der Platinelektrode abgeschiedene Metall ist nach dem Wägen in Salpetersäure zu lösen und in üblicher Weise auf Kupfer zu prüfen.“

Über die quantitative Bestimmung kleiner Kupfermengen siehe bei „Branntwein“.

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 Gegenwart von Schwefelwasserstoff entsteht mit einigen Tropfen alkalischer Bleilösung (1 T. Bleiacetat in 10 T. Wasser gelöst, wird mit so viel Natronlauge versetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat) eine braune Färbung oder ein brauner Niederschlag;

mit einem Tropfen Nitroprussidnatriumlösung versetzt, gibt das alkalische Weindestillat eine violette Färbung.

Versetzt man das Destillat mit 0.5 ccm rauchender Salzsäure, löst in der Flüssigkeit einige Körnchen schwefelsaures Para-Amidodimethylanilin und fügt 1—2 Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung hinzu, so

färbt sich die Mischung bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff nach einiger Zeit blau durch Bildung von 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 eingeeengt, 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 phosphorsauen 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 $\text{AgNO}_3 + \text{NO}_3\text{H}$ keine Trübung mehr gibt. Das Filtrat wird heiß mit Ammoniak und Ammonkarbonat gefällt; Abfiltrieren des Niederschlages, Auswaschen desselben, Eindampfen des Filtrates, Verjagen der Ammonsalze, Lösen des Rückstandes in H_2O , wiederholte Fällung mit geringen Mengen NH_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 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, Forschungsber. 1896. 3, 30; W. Fresenius, Ztschr. anal. Chem. 1897. 36, 122.

Teerfarbstoffe werden verwendet, um schwach gefärbten Weinen eine kräftigere Färbung, den Anschein einer besseren, gehaltvolleren Qualität zu geben.

Lösliche Fluorverbindungen werden den Weinen als Konservierungsmittel zugefügt; sie sind auch oft 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 Fässer¹ und durch Gipsen der Weine kann der Schwefelsäuregehalt eine beträchtliche Höhe erreichen.

Nach § 8² 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 § 2¹ 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 gespritzt; vergl. S. 445. Ein hoher Alkoholgehalt fällt meist mit einem niederen Säuregehalt zusammen und umgekehrt.

Über das Verhältnis von Alkohol zu Glycerin sagt die Kommission vom Jahre 1884:

„Das Verhältnis zwischen Weingeist und Glycerin kann bei Naturweinen schwanken zwischen 100 Gew.-T. Weingeist: 7 (bezw. 6) Gew.-T. Glycerin, und 100 Gew.-T. Weingeist: 14 Gew.-T. Glycerin. Bei Weinen, welche ein anderes Glycerinverhältnis zeigen, ist auf Zusatz von Weingeist bezw. Glycerin zu schließen.“

„Da bei der Kellerbehandlung zuweilen kleine Mengen von Weingeist (höchstens 1 Vol.-Proz.) in den Wein gelangen können, so ist bei der Beurteilung der Weine hierauf Rücksicht zu nehmen.“

„Bei Beurteilung von Süßweinen sind diese Verhältnisse nicht immer maßgebend.“

Ein während der Gärung entstehender Gehalt der Gärflüssigkeit an Essigsäure drückt für den Rest der Gärung die sich bildenden Glycerin-

¹ Vergl. W. Fresenius, Forschungsber. 1896. 3, 370.

mengen unter die bei normalen Mostgärungen beobachtete unterste Grenze von 7⁰/₀ des entstehenden Weingeistes hinab und zwar zum Teil bis unter 6⁰/₀.

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—1.07⁰/₀ fixer Säure nur zwischen 7.6 und 9.5⁰/₀ 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 Zuckering nicht unter den Durchschnitt der ungezuckerten Weine des Weinbaugebietes herabgesetzt worden ist, dem es nach seiner Benennung entsprechen soll.

c) Insbesondere darf durch den Zusatz wäßriger Zuckerlösung bei Wein, welcher nach seiner Benennung einem inländischen Weinbaugebiete entsprechen soll, und zwar:

bei Weißwein

der Gesamtgehalt an Extraktstoffen nicht unter 1.6 g, der nach Abzug der nicht flüchtigen Säuren verbleibende Extraktgehalt nicht unter 1.1 g,

der nach Abzug der Gesamtsäuren verbleibende Extraktgehalt nicht unter 1 g,

der Gehalt an Mineralbestandteilen nicht unter 0.13 g.

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 Traubensaft^e bereitet sind, enthalten nur in seltenen Fällen Extrakt^mengen, 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 Extrakt^mengen 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 Glycerin abzieht. Diese Zahl (die Menge der nicht bestimmten Extraktstoffe) übersteigt bei Naturweinen fast immer 0.45 g, bei rationell gezuckerten Weinen pflegt sie nicht unter 0.35 g zu sinken.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 cem 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 Jahren²) 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 cem 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 halbgelbten 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 Nitate mit der Zeit aus dem Weine völlig verschwinden. (W. Seifert.¹)

Nach W. Möslinger² 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 gallierten 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.

$$\text{Säurerest} = 0.38 - (0.04 + 0.105) = 0.235.$$

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.

$$\text{Säurerest also} = 0.43 - 0.10 = 0.33.$$

Der Säurerest besteht im wesentlichen aus der halbgebundenen und freien Äpfelsäure, aus Bernsteinsäure und dem schwach sauer wirkenden Gerbstoff.

Ein Zusatz von Weinsäure zum Weine würde nur die Gesamtsäure, nicht aber den Säurerest erhöhen; nur durch Zusatz von 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 § 3¹ verboten ist, haben infolge ihrer Bereitungsweise meist einen geringen Gehalt an Extraktstoffen, an freien Säuren, Stickstoff und Phosphorsäure; dagegen sind sie oft reich an Asche, besonders Kali und Kalk, und an Gerbstoff. Tresterweine neigen meist zum Essigstich (hoher Gehalt an flüchtiger Säure).

Weine mit relativ hohem Aschengehalte (wesentlich mehr als $\frac{1}{10}$ des Extraktes) und hohem Gerbstoffgehalte sind in der Regel als Tresterweine anzusprechen.

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 Übergalliert bzw. 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. Barth¹) 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. Barth² 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. Grünhut³ ist es ein weiteres⁴ 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 Ermittlung des Alkalinitätsfaktors kann als Vorprüfung auf zugesetzte organische Säuren bei der Verwertung des Säurerestes nach Möslinger dienen. Petiotisierte Weine haben nach C. Weigelt (Dingl. Journ. 1878. 230, 489; Ztschr. anal. Chem. 1880. 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 § 3² 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 § 3³ 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 § 2⁴ genannten, also auch von Glyzyrrhizin, dem Glykosid des Süßholzes und der Lakritze, sowie der künstlichen Süßstoffe ist nach § 3⁴ 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 $\frac{1}{6}$ der gesamten nichtflüchtigen Säuren angenommen; nach neueren Untersuchungen kann dieselbe jedoch dies Verhältnis beträchtlich übersteigen (P. Kulisch). Im allgemeinen bleibt aber ein relativ hoher Gehalt an freier Weinsäure immerhin verdächtig. Die Menge der freien Weinsäure schwankt zwischen 0.0 und 0.18 ‰.

Der Weinstein ist ein normaler Weinbestandteil; im Mittel beträgt der Gehalt an Weinstein 0.20 ‰, er schwankt nach M. Barths Untersuchungen zwischen 0.036 und 0.352¹ und liegt meist zwischen 0.15 und 0.25 ‰.

Ein niedriger Gehalt an Weinstein kann bedingt sein durch Strecken des Weines, durch starke Temperaturerniedrigung, bei 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. Jacquemin² 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 § 3⁶ 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 bzw. 0.16 g flüchtiger Säure in 100 ccm auch die Kostprobe ganz zweifellos und überzeugend das Verdorbensein erweist (§ 10² 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 in stande, 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 Untersuchungen¹ 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 (§§ 12¹ 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 § 3⁵ 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. Weigert³ 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. herzog. 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 Kalidgehalt 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 Süßweine³ 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. I, 449) hegt geradezu gegen Süßweine mit niederem Gehalt an flüchtiger Säure ein gewisses Mißtrauen; nach ihm ist vielleicht ein hoher Gehalt an flüchtigen Säuren bei unseren gewöhnlichen Weinen auf die Verwendung von Rosinen zurückzuführen. — 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 „Medizinal-süßwein“ 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 Süßweinen 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. Ctrhl.* 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^o 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 Apfelmast 13.5—15, bei Birnenmost 15—16^o.

Der Säuregehalt beträgt bei Apfelmast im Mittel 0.8^o, bei Birnenmost 0.3^o als Apfelsäure ausgedrückt.

1 ccm $\frac{1}{10}$ 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 Spritzzusatz schließen.

Ein geringer Aschengehalt unter 0.20^o 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. Weintzg. 1896 (Drogen- 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 Brennerbetrieb. 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 Saft (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 Ansatz; der Paucksche Henzedämpfer ist ganz konisch konstruiert. Jeder Henzedämpfer besitzt 1. ein Dampfzuleitungsrohr im oberen und eins im unteren Teile des Apparates, um von oben wie von unten dämpfen zu können, 2. einen Hahn am unteren Teile des Konus zum Ablaufenlassen des Kondensations- und Fruchtwassers, 3. ein im Deckel angebrachtes Mannloch zur Füllung des Apparates, 4. an der tiefsten Stelle des Konus ein Ausblaserohr mit scharfkantigem Ventil, um die Zerkleinerung der auszublasenden Masse zu befördern, 5. eine Öffnung an der tiefsten Stelle des Konus, um Steine oder sonstige Fremdkörper entfernen zu können, 6. an der höchsten Stelle des Dämpfers einen Lufthahn, endlich 7. ein Manometer und ein Sicherheitsventil.

Beim Betriebe wird der Henze durch das Mannloch mit Kartoffeln gefüllt, das Mannloch verschlossen und nun bei geöffnetem Luft- und Fruchtwasserhahn oben Dampf zugeleitet. Sobald aus dem Lufthahn Dampf entweicht, wird dieser geschlossen. Aus dem unteren Ablaufhahn fließt Wasser ab und wenn die Erwärmung bis in die Spitze vorgeschritten ist, entweicht auch Dampf. Nun wird auch der Fruchtwasserhahn geschlossen. Man läßt nun den Druck auf drei Atmosphären steigen, hält 10 Minuten auf dieser Höhe und bläst die Kartoffeln durch Öffnen des Ausblaserohres ab. Die durch das Ausblasen völlig zerkleinerten Kartoffeln gelangen in den Vormaischbottich mit Wasserkühlung, wo sie mit dem Verzuckerungsmaterial zusammenkommen.

Für einen Zentner sehr stärkereicher Kartoffeln sind 70, für stärkerärmere Kartoffeln 80–85 Liter Henzersaum erforderlich.

Das Dämpfen bewirkt eine Aufquellung des Stärkemehles der Kartoffeln zu einer kleisterartigen bzw. gelösten, der Einwirkung der Diastase leicht zugänglichen Masse, ferner eine Desorganisierung der ganzen Kartoffeln durch Lösung der die Zellen zusammenhaltenden Inter-cellularsubstanz.

Zur Verzuckerung der stärkeemehlhaltigen Rohstoffe wird Malz benutzt, in der Regel Gersten-Grünmalz¹; dasselbe dient einestheils zur Überführung der Stärke in Maltose, andererseits als Nährstoff für die Hefe (siehe später). Auf 100 kg Kartoffeln werden ca. 5 kg Grünmalz gerechnet, wovon die Hälfte für die Hefenbereitung dient.

In den Maischbottich kommt nun zunächst die mit Wasser angerührte „Malzmilch“, dann wird der Inhalt des Henze langsam eingelassen. Durch besondere Vorrichtungen ist Sorge zu tragen, daß die Temperatur im Bottich $52^{\circ}\text{R.} = 65^{\circ}\text{C.}$ nicht übersteigt; unter beständigem Umrühren (Rührwerk) wird nun die Masse in $\frac{1}{2}$ —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 gährungsfähige 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 $40\text{—}45^{\circ}\text{R.}$ ($50\text{—}56.5^{\circ}\text{C.}$), 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 $54\text{—}55^{\circ}\text{R.}$ ($67.5\text{—}68.7^{\circ}\text{C.}$) 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 $40\text{—}45^{\circ}\text{R.}$ 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. ($= 50^{\circ}\text{C.}$) steigt, dann mäßigt man den Zufluß so, daß die Temperatur höchstens 45°R. (56.5°C.) erreicht (Wasserkühlung!). Bei dieser günstigsten Zuckerbildungstemperatur entleert man etwa $\frac{5}{6}$ des Henzeinhaltes und erhält eine so konzentrierte Zuckerlösung, daß man nun das Kühlen einstellen, den Rest der gedämpften Masse zugeben und jetzt mit der Temperatur ruhig auf das Maximum von $54\text{—}56^{\circ}\text{R.}$ ($68\text{—}70^{\circ}\text{C.}$) 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. Darmmalz; 1 T. Grünmalz hat aber fast dieselbe verzuckernde Kraft wie 1 T. Darmmalz.

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 entschaltete Maische gärt sehr schlecht; die Hefe hat das Bestreben, nach beendeter Hauptgärung zu Boden zu sinken, sie kommt mit dem zu vergärenden Zucker nicht mehr genügend in Berührung, die Nachgärung ist eine sehr mangelhafte. Die Schalen und Treber aber dienen der Hefe als Transportmittel und nötigen dieselbe, immer wieder emporzusteigen und den Ort ihrer Tätigkeit immer wieder zu verlegen. Um daher eine energische und vollständige Gärung zu erzielen, darf man (bei Dickmaischen) die Schalen und Treber nur zum Teil entfernen; bei Dünmaischen 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 bzw. 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 $\frac{1}{2}$ Stunde bei 3—4 Atmosphären gedämpft und dann ausgeblasen.

Vor Einführung der Hochdruckapparate wurde der fein geschrotene Mais mit oder ohne Zusatz von Malz mit Wasser von 50—60° R. unter stetem Gange des Rührwerkes eingeteigt; dann wurde unter kräftigem Gange des Rührwerkes Dampf eingeleitet, bis eine Temperatur von 70—75° R. erreicht war, und nun auf 56° R. abgekühlt und nach Zusatz der erforderlichen Malzmenge 2—3 Stdn. der Verzuckerung überlassen. — Bei diesem Verfahren war die Ausbeute nur eine mangelhafte; wesentlich besser war dieselbe, wenn der Mais vor der Zerkleinerung in schweflige Säure 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 geschrotet (Grünmalz wird zerquetscht), im Maischbottiche mit Wasser angerührt und durch Dampf auf 60—65° C. erhitzt.

In großen Brennereien wird der Roggen in ganzen Körnern in gleicher Weise wie der Mais im Henze gedämpft und wie Kartoffeln mit Malz verzuckert.

Außer durch Diastase kann die Verzuckerung auch durch Kochen mit verdünnten Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) geschehen; Salzsäure verzuckert besser als Schwefelsäure.

Die Verzuckerung mit Säuren findet in heißen Gegenden Anwendung, wo die Malzbereitung auf Schwierigkeiten stößt. Nach beendeter Verzuckerung wird die Säure größtenteils neutralisiert.

Der Vorgang des Maischens ist also im allgemeinen derselbe, wie bei der Bierbereitung; im letzteren Falle wird jedoch der Verzuckerungsprozeß unterbrochen (Vernichten der Fermente durch Kochen der Würze), weil hier nur ein Teil der Stärke in Maltose umgewandelt, ein anderer Teil in Form von Dextrinen dem Bier erhalten werden soll (Extrakt des Bieres). In der Brennerei dagegen wird eine möglichst vollständige Verzuckerung, eine tunlichst große Alkoholausbeute angestrebt.

Untersuchung der süßen Maische.

1. Verlauf des Zuckerbildungsvorganges. Eine normal verzuckerte Maische bzw. das völlig klare Filtrat darf mit Jodlösung keinerlei Färbung zeigen. Rotfärbung zeigt an, daß die Zuckerbildung zwar begonnen, aber nicht völlig durchgeführt ist; Blaufärbung zeigt einen vollkommen verunglückten Maischprozeß an.

2. Prüfung auf unaufgeschlossene Stärke. Den Rückstand von obigem Maischefiltrat schlemmt man in einem Zylinder mit Wasser auf, läßt absetzen, wäscht durch öfteres Dekantieren aus und prüft mit Jod auf Stärke. — Zur quantitativen Bestimmung wird 1 Liter Maische gewogen, in einem etwa 10 Liter fassenden Zylinder wie vorstehend gesagt behandelt, der Rückstand schließlich auf ein Filter gebracht, mit Alkohol und Äther behandelt, bei 100° getrocknet und gewogen. In einem aliquoten Teile des gepulverten Rückstandes bestimmt man den Gehalt an Stärkemehl.

3. Prüfung auf Diastase. Da trotz eines richtig verlaufenen Verzuckerungsprozesses (keine Färbung mit Jodlösung) die Diastase dennoch geschädigt sein könnte (Überhitzung), ist zu prüfen, ob noch genügend Diastase vorhanden ist, um während der Gärung eine kräftige Nachwirkung auf die Dextrine auszuüben. — Nach Effront¹ bringt man je 20 ccm einer 2 proz. Lösung der Lintnerschen löslichen Stärke in 6 Reagierröhrchen, fügt 0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,25 und 1,50 ccm Maischefiltrat hinzu, stellt die Röhrchen eine Stunde lang in ein Wasserbad von 60° C., kühlt ab und gibt dann in jedes Röhrchen $\frac{1}{2}$ ccm Jodlösung. Wird bei süßer Maische schon bei 0,25 ccm des Maischefiltrates keine Färbung mehr beobachtet, so ist reichlich Diastase vorhanden; tritt bei 0,50 ccm Filtrat keine Färbung mehr ein, so ist noch genügend Diastase anwesend, ist aber mehr Filtrat nötig, um die Jodreaktion zum Verschwinden zu bringen, so ist nicht genügend wirkungsfähige Diastase vorhanden. — Geben

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 Maischefiltrates¹ wird durch Spindelung mit dem Saccharometer nach Balling oder Bestimmung des spezifischen Gewichtes mittels eines Pyknometers und Ermittlung der entsprechenden Saccharometergrade in der Ballingschen oder bei hochkonzentrierten Maischen in der Brixschen Tabelle festgestellt.

Will man die Maltose für sich bestimmen, so verdünnt man 10 ccm Filtrat mit Wasser auf 200 ccm und ermittelt in dieser Lösung den Maltosegehalt mit Fehlingscher Lösung 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 $\frac{1}{10}$ Norm.-Alkali (Lackmus als Indikator; Tüpfelmethode). — 1 ccm Norm.-Alkali = 0.09 g Milchsäure; die für 20 ccm Filtrat benötigten Kubikzentimeter Normal-Alkali nennt man Säuregrade.

Gärung. Die verzuckerte „süße“ Maische hat einen Zucker- und Dextringehalt von 20—25%. Maischen, deren Zuckergehalt über 25% liegt, vergären nicht mehr vollständig, weil die Hefewirkung durch Alkohol von 13—15%² behindert wird. Als Gärgefäße werden eichene Bottiche von 4—5000 Liter Inhalt benutzt. Der über der Maische leer bleibende Raum (etwa $\frac{1}{10}$) heißt der „Steigraum“. Die zur Gärung erforderliche Hefe wird wie folgt bereitet:

Zunächst stellt man ein sog. Hefengut, eine Hefenmaische mit den für eine kräftige Entwicklung der Hefe nötigen Nährstoffen her, in einer Menge von etwa 10% der zu vergärenden Hauptmaische.

Die Rohstoffe, Grün- und Darmmalz, mit oder ohne $\frac{1}{2}$ —1 T. Roggenschrot werden gewaschen, zerkleinert und unter Zusatz süßer Maische, zur Erhöhung der Konzentration, bei 65—67° C. verzuckert.

Das Hefengut soll möglichst konzentriert sein, mindestens 20, besser noch 22—24 Saccharometergrade zeigen; das Stärkemehl soll möglichst gelöst und in Zucker übergeführt sein, daher die hohe Temperatur, welche zugleich auch die vorhandenen Spaltpilze unterdrückt, angewendet wird.

Dann wird das Hefengut auf 50° C. (nicht tiefer!) abgekühlt und bei dieser Temperatur stehen gelassen; es tritt eine spontane, freiwillige Gärung, eine Säurebildung ein, welche durch Milchsäurebakterien bewirkt wird, die aus der mit diesen Fermenten geschwängerten Luft der Hefenkammer in das Hefengut gelangten (G. Leichmann³). Zu Anfang der Kampagne erfolgt die Einleitung der Säuerung durch Einsaat von Milchsäurereinkultur (F. Lafar⁴).

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, wozu 3 Säuregrade haben, d. h. 20 ccm Maischefiltrat gebrauchen 2.5 bzw. 3 ccm Norm.-Alkali zur Neutralisation = ca. 1% Milchsäure (1 ccm Norm.-Alkali = 0.09 Milchsäure) — nicht beeinträchtigt. Nach beendeter Säuerung (2.5—3.0 Säuregrade) wird das Hefengut, um das nunmehr überflüssig gewordene Milchsäureferment, sowie etwa sonst vorhandene gährungsstörende 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 gährungsstörender Mikroorganismen verhindert.

Nachdem von dem Inhalte des Hefebottichs etwa $\frac{1}{10}$ als Mutterhefe zurückgestellt ist, um zum Anstellen der gesäuerten Hefenmaische des folgenden Tages zu dienen, werden die übrigen $\frac{9}{10}$ der Hauptmaische zugefügt. Dadurch wird diese mit der nötigen Menge lebenskräftiger Hefe versehen, außerdem aber wird dieselbe auch milchsauer und dadurch widerstandsfähiger gegen Bakterieninfektion. Nach dem Zusetzen des Hefengutes zeigen die süßen Maischen einen Säuregehalt von 0.5 bis 0.7° = 0.2—0.3% Milchsäure; der Säurezuwachs während der Gärung beträgt bei sehr gutem Betriebe 0.2°, bei schlechter Arbeit 0.4° und mehr.

Neuere Forschungen haben der bisherigen Ansicht, daß die Anwesenheit von Milchsäure notwendig sei, um die unlöslichen und nicht diffusiblen Eiweißstoffe der Maische in lösliche, für die Hefe assimilierbare Peptone umzuwandeln, den Boden entzogen. Delbrück konnte in den gesäuerten Hefenmaisichen Peptone nicht nachweisen. Der Nutzen der Säuerung des Hefengutes liegt allein in der Giftwirkung der Milchsäure auf störende Nebenfermente.

Über Anwendung technischer Milchsäure in Brennereien siehe H. Lange, Ztschr. f. Spirit.-Ind. 1899. 22, 175.

Die Untersuchung des Hefengutes beschränkt sich auf die Feststellung der Konzentration mittels des Saccharometers und die Bestimmung des Säuregrades im Filtrate. Die Konzentration soll 20—24° Balling, der Säuregrad wenigstens 2 betragen.

Für die Beurteilung der Reinheit der Säuerung ist die mikroskopische Prüfung wertvoll, welche in normal gesäuertem Hefengut fast ausschließlich

¹ Buttersäure wirkt bereits in einer Menge von 0.1% 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 Maise 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 Maise.

Die Gärdauer ist in Deutschland steueramtlich auf 72 Stunden festgesetzt. Die Konzentration der Maise muß mit Rücksicht auf das deutsche Maischraumsteuergesetz eine möglichst große sein; je konzentrierter die Maise 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 Maise — 26—27° Balling ist wohl die höchst erreichbare Grenze¹ — 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 Maise 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: Einmischung eines höchst konzentrierten Hefengutes mit stärkster Säuerung, sehr starke Vergärung der Hefe bis auf 4–6 Saccharometergrade, Anwendung von nur $\frac{2}{3}$ – $\frac{3}{4}$ des gesetzlich zulässigen Mutterhefequantums, Unterlassen des Vorstellens der Hefe (alles Maßnahmen, um eine allzustarke Vermehrung der Hefe hintanzuhalten), Anwendung von gesundem Malz, Langmalz. Von dem Langmalz werden pro 1000 Liter Maischraum etwa 25 kg verwendet, davon $\frac{1}{2}$ – $\frac{2}{3}$ zur Zuckerbildung im Vormaischbottich, zum Maischen bei 60° C. zugesetzt, der Rest erst nach Beendigung der Zuckerbildung bei 22–25° C. nach dem Hefezusatz. 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 Antiseptics. Das Effrontsche Flußsäureverfahren. Verschiedene der oben besprochenen Maßregeln bezwecken die Gärung der Maische von vorneherein durch möglichstes Fernhalten von Mikroorganismen vor schädlichen Nebengärungen zu schützen, so das Milchsäureverfahren, das Einhalten hoher Temperaturen 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 Antiseptics 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 $\frac{1}{5}$ fort, das als Mutterhefe zum Anstellen der folgenden Hefenmaische dient; die übrigen $\frac{4}{5}$ gibt man in die verzuckerte Hauptmaische des gleichen Tages, nachdem diese zuvor noch mit soviel Flußsäure bezw. Fluorammonium versetzt ist, daß der prozentische Gehalt daran gleich ist der Hälfte desjenigen der Hefenmaische.

Näheres siehe bei F. Lafar, Technische Mykologie I, 225. — M. Märker, Anleitung z. Brennereibetrieb, 151. — Verschiedene 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 Darmmalz) und Getreide (vorwiegend Roggen, außerdem Mais, Buchweizen und Gerste) bewährt haben, die nach vorstehenden Grundsätzen bereitet werden.

Zur Herstellung der Preßhefe sind zwei Verfahren in Gebrauch: das ältere sog. Wiener Verfahren mit Anwendung treberhaltiger Maischen ohne Lüftung und das bessere, neuere Verfahren mit Anwendung enttreberter Maischen und künstlicher Zufuhr von Luft zur gärenden Würze (Lufthefe).

Bei dem ersten Verfahren wird das gereinigte, zerkleinerte Rohmaterial ohne Dämpfen — um die für die Ernährung der Hefe wichtigen Eiweißstoffe nicht ungünstig zu beeinflussen — 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 Maismaisichen 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 $9-10^{\circ}\text{C.}$) an und läßt die Hefe sich absetzen (12—18 Stdn.); das Wässern wird nach Bedarf wiederholt; das erste Hefenwasser dient zur Gewinnung von Alkohol. Nach dem Abschlämmen wird zur Herstellung billiger Preßhefesorten Stärkemehl (10—60% vom Gewichte der reinen Hefe) zugesetzt; dann wird die Hefe in Filterpressen entwässert, nochmals durchgeknetet und in Preßhefeform- und Teilmaschinen für den Versand hergerichtet.

Zur Herstellung der Luftheife wird die 8.5—10% Ball. wiegende, verzuckerte und gesäuerte Maische geläutert (Bottiche mit Siebböden, Filterpresse), gekühlt (Berieselungskühler) und in große tiefe Bottiche verbracht, welche zu etwa $\frac{2}{3}$ gefüllt werden und mit Kühlschlange und Luftzuführungsrohr (mit 8—12 armigem Verteilungsstern) versehen sind. Nach Zusatz der Mutterhefe beginnt sofort die Zuführung reiner komprimierter Luft. Die Gärung, während welcher die Temperatur auf etwa 30°C. steigt, ist in kurzer Zeit beendet. Nach möglichst rascher Abkühlung auf $15-18^{\circ}\text{C.}$ 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. öf. Chem. 1899. 5, 379.

Untersuchung der Preßhefe.

1. Der Wasser- und Aschengehalt wird in bekannter Weise ermittelt.

2. Säurebestimmung. 20 g Hefe werden mit Wasser verrieben, auf 100 ccm mit destilliertem Wasser aufgefüllt, filtriert und 50 ccm Filtrat nach Zusatz von Phenolphthalein mit Norm.-Alkali titriert. Als Säuregrad bezeichnet man die verbrauchten Milligramme Norm.-Alkali auf 100 g Hefe.

1 ccm Norm.-NaOH = 0.09 g Milchsäure.

3. Bestimmung der Gärkraft (Triebkraft). Siehe S. 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 $60-70^{\circ}\text{C.}$ erwärmt, dann

1 Stunde im kochenden Wasserbad

2 ^{1/2} Stunde mit 0.1 g Diastase bei 60° digeriert und nach dem Erkalten auf 250 ccm aufgefüllt. Man filtriert, versetzt 200 ccm Filtrat mit 15 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.125 und erhitzt zur Inversion 3 Stunden lang am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade. Sodann versetzt man mit Alkali, bis die Reaktion nur noch schwach sauer ist, füllt auf 500 ccm auf und bestimmt in je 25 ccm die gebildete Dextrose (30 ccm Kupferlösung + 30 ccm Seignettesalzlösung + 60 ccm H₂O + 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, Forschungsab. 1895. 2, 143. — A. Hebebrand, Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1902. 5, 58.

5. Beimischung von Bierhefe. Nach A. Bau¹ werden drei Reagenzgläser mit je 10 ccm einer 1 proz. Meltriisolösung 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. Kättner u. Chr. Ulrich, Ztschr. öff. Chem. 1901. 7, 185; Ad. Langfurth, Das. 198; H. Herzfeld, Das. 219; S. Kättner 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, Treberteilen), sowie über die Anwesenheit von Fremdorganismen (Oidium, Mykoderma etc.); Milchsäurebakterien sind stets in geringer Menge vorhanden.

Über die Beurteilung von Preßhefe vergl. H. Will, Forschungsab. 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. Übersäumen 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. Ermittlung des spezifischen Gewichtes mittels Spindelung oder mit dem Pyknometer und Entnahme des Extraktgehaltes aus der Ballingschen Tabelle.

3. Maltose, Dextrin. Man klärt 200 ccm Maischefiltrat mit Bleiessig unter event. Zusatz von 1 ccm verdünnter Phosphorsäurelösung, füllt auf 250 ccm auf und filtriert. 200 ccm des Filtrates werden entbleit, auf 250 ccm aufgefüllt und filtriert. Von diesem Filtrate verdünnt man 100 ccm auf 200 ccm und bestimmt in 25 ccm = 8 ccm Maische den Maltosegehalt. Weitere 100 ccm werden auf 200 ccm verdünnt, mit 10 ccm HCl (1.125) 3 Stdn. im kochenden Wasserbade invertiert, dann neutralisiert, auf 400 ccm aufgefüllt und filtriert. In 25 ccm Filtrat (= 4 ccm ursprüngl. Lösung) bestimmt man den Gesamtzucker.

Der Maltosegehalt normaler reifer Maische beträgt 0.5—0.6%, der Dextrin-gehalt 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 $\frac{1}{10}$ Norm.-Alkali (Tüpfeln auf Lackmuspapier). Je geringer die Säurevermehrung in der vergorenen Maische gegenüber der süßen Maische, desto besser die Arbeit des Brenners. Ein Säurezuwachs von 0.1—0.2 ccm ist als gute, von 0.2—0.3 als befriedigende, von 0.3—0.4 als zur Not noch erträgliche, von über 0.4 als schlechte zu bezeichnen. Der Zuwachs ist um so geringer, je größer der Säuregehalt der Hefe war und je kräftiger das Milchsäureferment der Hefe arbeitete (Märker).

5. Prüfung auf Diastase. Bei mangelhafter Vergärung ist dieser Punkt besonders zu berücksichtigen. Die Diastase kann durch übermäßige Säurebildung (Verwendung schlechter Rohstoffe oder schlechten Hefengutes) während der Gärung geschädigt sein. 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 verarbeitet.

Dieselben werden gewaschen, zerkleinert und der Saft durch Auspressen des Rübenbreies oder durch Mazeration und Diffusion der Rübenschnitzel gewonnen. Zum Auslaugen der Schnitzel und zum Verdünnen des Rübenbreies wird heiße Schlempe verwendet; zugleich wird hierdurch der Saft mit Hefennährstoffen angereichert. Zur Vermeidung von Nebengärungen wird dem Saft Schwefelsäure zugegeben, die Acidität des Saftes soll 0.16—0.18 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 Saft eingeleitet.

Zur Verarbeitung von Melasse, welche eine Konzentration von 70—80 Saccharometergraden und einen Zuckergehalt von etwa 50% besitzt, wird diese zuerst mit etwa 3 T. Wasser verdünnt, dann, weil der alkalische Saft nicht vergärbar ist, mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuert und zur Unschädlichmachung von Spaltpilzen und Abscheidung gärungshemmender Stoffe $\frac{1}{2}$ —1 Stunde bei 2 Atmosphären Überdruck erhitzt (teilweise Inversion des Rohrzuckers). Die auf eine Konzentration

von 22—23 Saccharometergraden (15—16 % Zucker) gebrachte, auf 18—22° C. abgekühlte Masse wird nun durch Zugabe von aus Darr- oder Grünmalz hergestellter Kunsthefe zur Gärung angestellt; diese verläuft meist sehr gleichmäßig und ruhig.

Die Alkoholausbeute beträgt rund 84.5 % der theoretischen Ausbeute.

Eine unangenehme Erscheinung bei der Vergärung von Melassenmaischen ist die zuweilen auftretende Salpetergärung, bei welcher durch die Lebenstätigkeit von Spaltpilzen eine Reduktion der Nitrats 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 teilweise erhalten bleiben sollen. Die Destillation dieser Branntweine geschieht in der Weise, daß die Maische in einer Destillierblase erhitzt und die alkoholhaltigen Dämpfe abgekühlt werden. Das Produkt der ersten Destillation heißt „der Lutter“; er enthält 10—20 % Alkohol. Der Destillationsrückstand (Phlegma, Schlempe) darf keinen Alkohol mehr enthalten. Durch wiederholte Destillation des Lutters bringt man den Branntwein auf die 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

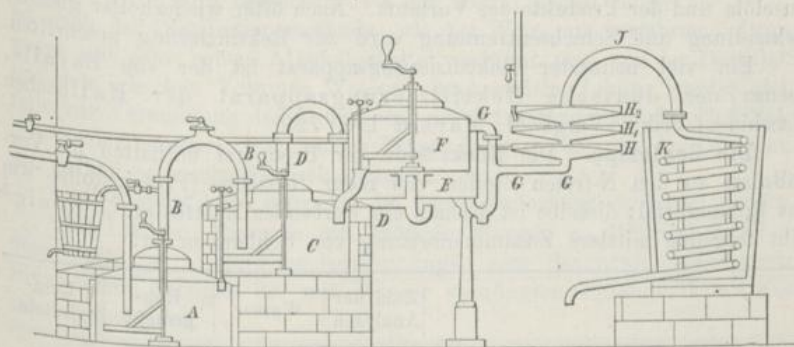


Fig. 19. Apparat für die „zusammengesetzte Destillation“ nach Pistorius. A Gefäß mit Rührwerk für die Maische, B Rohr für die Dämpfe aus A nach der Blase C. Abfuhr der Dämpfe aus C durch D nach dem Rektifikator E mit Vorwärmer F mit kalter Maische. G Rohr für die kondensierten Dämpfe aus E nach dem Dephlegmator HH₁H₂. Alkoholärmere Dämpfe gehen nach E zurück, alkoholreichere werden durch J in der Kühlturbine K verdichtet.

zuletzt überdestillierenden Teile, größtenteils aus dem Rohspiritus abgeschieden werden. R. Jlges ist es gelungen (1890), einen Destillationsapparat (Feinspritautomat zur Darstellung von Feinsprit und Fuselöl direkt aus der Maische) zu konstruieren, welcher die Destillation der Maische und die Reinigung des Alkohols gleichzeitig ausführt und dessen Produkte einen absolut fusel- und aldehydfreien Spiritus von bester Beschaffenheit darstellen. Nähere Beschreibung siehe bei M. Märker l.c. 711. Wo ein solcher Feinspritapparat nicht zur Verfügung steht, sind, um den durch Destillation gewonnenen Rohspirit zum Trinkbranntwein zu machen, noch besondere Reinigungsverfahren erforderlich.

Diese Reinigung, die Rektifikation des Alkohols wird in Deutschland meist in besonderen Betrieben, den „Spritfabriken“ vorgenommen und ist nichts anderes als eine fraktionierte, öfter wiederholte Destillation in sog. Rektifikationsapparaten, deren Konstruktion derjenigen der

Destillationsapparate ähnlich ist. Vor der Rektifikation findet meist eine Filtration des Spiritus über Holzkohle statt; bei der Herstellung gewöhnlicher Trinkbranntweine bildet diese Filtration vielfach den alleinigen Reinigungsprozeß. — Über die Wirkungsweise der Holzkohle bei der Reinigung von Spiritus gehen die Ansichten auseinander.

Vergl. M. Glasenapp, Ztschr. angew. Chem. 1898, 617.

Von anderen der Rektifikation vorausgehenden chemischen Reinigungs- verfahren sei nur noch auf das Entfuselungsverfahren von Traube ver- wiesen¹, welcher Pottaschelösung bestimmter Konzentration in bestimmtem Verhältnis mit dem Rohspirit 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 Ver- hältnisse zu den N-freien Stoffen viel mehr N-haltige (Proteinstoffe) wie das Rohmaterial; dieselbe ist deshalb ein wertvolles Mastfutter. J. König² 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. Ana- lysen	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 vor- geschlagen, 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 stärkeemehlhaltigen Stoffen finden gewisse Verluste statt. Dieselben verteilen sich nach M. Märker auf unaufgeschlossenes Stärkemehl (1—2%), auf unvergorene gelöste Substanzen (bei bestem Betriebe 4%, bei mittlerem 7%, bei schlechtem Betriebe 12% der gährungsfähigen 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 Literprocente.

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 Branntweinsteuergesetz² 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 $\frac{1}{10}$ Normal-Alkali unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator.

Bei stärker gefärbten Branntweinen wird auf empfindlichem, violetter Lackmuspapier getüpfelt. Kohlensäurehaltige Branntweine (Prüfung mit Kalkwasser) müssen vorher bis zum Kochen (Rückflußkühler) erhitzt werden.

Die Gesamtsäure wird als Essigsäure ($C_2H_4O_2$) berechnet. 1 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Alkali = 0.0060 g Essigsäure.

Über die fixen und flüchtigen Säuren in Branntweinen siehe X. Rocques u. F. Lussan, 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 $\frac{3}{4}$ 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 ($C_6H_5COH-CN$) verbunden. Vergl. K. Windisch, Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amte 1895. 11, 285; 1898. 14, 309.

a) Nachweis der freien Blausäure. 10 ccm Branntwein werden in einem Probirröhrchen mit 1.5 ccm einer frisch bereiteten Guajak-tinktur¹ 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 bzw. 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 Rhodanammunlösung (welche auf obige Silberlösung eingestellt ist³) unter Zusatz von 5 ccm kaltgesättigter Eisenammonsulfatlösung (Eisenalaun) als Indikator das überschüssig zugesetzte Silber zurück. Die zugesetzten Kubikzentimeter Silberlösung,

¹ Guajak-tinktur: 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 Rhodanammunlösung enthält ca. 1.6 g Salz.

abzüglich der zurücktitrierten, geben die vorhandene Menge Blausäure in $\frac{1}{2}$ mg an.

d) Bestimmung der freien Blausäure. Mindestens 100 ccm Brantwein 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 Brantweins an freier Blausäure in $\frac{1}{2}$ mg an.

e) Gebundene Blausäure. Benzaldehydcyanhydrin. Der Gehalt an gebundener Blausäure ergibt sich aus der Differenz der gesamten und freien Blausäure. — Benzaldehydcyanhydrin = gebundene Blausäure $\times 4.92$ (K. Windisch).

7. Fehlingsche Lösung reduzierende Substanzen (Zucker etc.). Zuckerbestimmung in der neutralisierten, entgeisteten, auf das ursprüngliche Volum wieder aufgefüllten Flüssigkeit vor¹ 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. Glycerin und künstliche Süßstoffe. Siehe bei „Wein“ bzw. „künstlichen Süßstoffen“.

9. Bitterstoffe, Brantweinschärfen, Essenzen. Auf Bitterstoffe und sonstige Pflanzenstoffe in bitteren Brantweinen, insbesondere auf gesundheitsschädliche Bitterstoffe (Lärchenschwamm, Gummigutti, Aloe etc.) ist nach Dragendorff-Kubicky² zu prüfen.

Den gewöhnlichen Trinkbrantweinen werden zuweilen, um einen höheren Alkoholgehalt vorzutäuschen oder minderwertiger Ware den Anschein von Qualitätsbrantweinen zu geben, Essenzen, Verstärkungessenzen, Brantweinschärfen 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 Brantwein 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 bzw. eine gelbe bis rötliche Färbung; der Niederschlag löst sich in Ammoniak und wird durch Salzsäure wieder in Flocken gefällt.

Ist die Gelbfärbung eines Branntweins aus dem 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 ($0.395 \text{ g CuSO}_4 + 5 \text{ aq. in 1 Liter}$); 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 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, die in 1 ccm = 0.005 mg Cu enthält. Man bringt je 1 ccm der zu prüfenden und der Vergleichsflüssigkeit in eine Epruvette, fügt 9 ccm Alkohol zu, der 10% Äther enthält und dann 6 Tropfen folgender Tinktur: Guajakharz wird mit 50 proz. Alkohol extrahiert und mit HCN bis zum deutlichen Auftreten des Geruches versetzt.

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 Alkoholverwaltung¹ 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. Sell³).

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-Windische) Apparat⁴ (Fig. 20) besteht aus einem unten sphärisch zugeschmolzenen Zylinder von ca. 2 ccm Durchmesser, an welchem oben eine graduierte

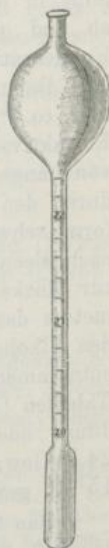


Fig. 20.

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 Teilstrich 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. Glasenapp¹).

Die Untersuchung von Branntwein geschieht nun wie folgt: Man mißt in einem Meßkolben bei 15° C. genau 200 ccm des Branntweins ab und gießt diese in einen geräumigen Destillationskolben, der ein Kondensationsrohr trägt und mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist. Dann wird dem Branntweine eine geringe Menge Kalilauge zugesetzt und ca. $\frac{4}{5}$ der Flüssigkeit abdestilliert (bei der Destillation bleiben Extraktivstoffe im Rückstande; flüchtige Säuren werden durch den Zusatz von Lauge unschädlich, gebunden; sauerstoffhaltige ätherische Öle werden durch den Zusatz so verändert, daß ihre Destillationsprodukte in Chloroform schwer löslich werden). Die Vorlage, ein 200 ccm-Kolben, wird nach Beendigung der Destillation genau auf 15° C. abgekühlt und bis zur Marke aufgefüllt. Nun wird mittels des Reischauerschen Pyknometers das spezifische Gewicht bestimmt und die demselben entsprechenden Alkoholgewichtsprocente der 2. Spalte der Alkoholtabelle 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. bzw. 80 Vol.-Proz. mit dem spez. Gew. 0.96564 bei 15° C. gewonnen wird.

Man läßt die zuzusetzende Menge Wasser bzw. Alkohol aus einer Bürette zufließen, schüttelt um, bringt auf 15° C., bestimmt nochmals das 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 niedriger 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 80 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 $\frac{1}{100}$ ccm Steighöhe den Fuselölgehalt in Volumprozent des 30 proz. Alkohols.

Um die Volumprocente Fuselöl im ursprünglichen Branntweine zu finden, bedient man sich folgender Formel:

$$x = \frac{F(100 + a)}{100}, \quad \text{in welcher}$$

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 reines Diamantfuchsin werden in $\frac{1}{2}$ Liter destilliertem Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst, die Lösung filtriert und mit einer Lösung von 3.9 g schwefliger Säure (SO_2) in $\frac{1}{2}$ 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

Probirröhrchen, 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. Paul¹ 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 $(C_6H_4 < \begin{smallmatrix} NH_2 \\ NH_2 \end{smallmatrix} 2 HCl)$ in der doppelten Menge ausgekochten, destillierten Wassers und gießt diese Lösung, am besten noch warm, tropfenweis zu dem zu prüfenden Spiritus, der sich am vorteilhaftesten in einer weißen Porzellanschale befindet. Die Lösung des 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 bzw. grüne Fluoreszenz. Das Reagens sei chemisch rein und absolut trocken. Salpetrige Säure, von unreinem Wasser herkommend, darf natürlich nicht zugegen sein.

Auf Zusatz von Ammoniak oder Alkalien verschwindet die Reaktion, welche dann auf Zusatz von Salzsäure wieder erscheint.

c) Mit Nessler's Reagens (alkalischer Kalium-Quecksilberoxydlösung) nach K. Windisch.³ Man versetzt den Branntwein mit einigen Tropfen Nessler's Reagens. Je nach dem Gehalte des Branntweins an Aldehyd entsteht ein hellgelber oder rotgelber Niederschlag.

d) Ammoniakalische Silberlösung wird durch aldehydhaltigen Branntwein unter Abscheidung von Silber (in der Form eines schwarzen Niederschlags oder eines Silberspiegels) reduziert.

¹ Forschungsab. 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; Forschungsab. 1896. 3, 259.

14. **Furfurol.** 10 ccm Branntwein bzw. 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, bzw. bei zuckerhaltigen oder gefärbten Branntweinen deren Destillat², werden in einem Kolben aus Jenaer Glas zunächst mit $\frac{1}{10}$ Norm.-Alkali unter Verwendung von Phenolphthalein genau neutralisiert, dann mit einer gemessenen, je nach dem Estergehalte sich richtenden Menge $\frac{1}{10}$ Norm.-Alkali versetzt und 10 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Hierauf wird das überschüssige Alkali mit $\frac{1}{10}$ Norm.-Schwefelsäure zurücktitriert (Phenolphthalein als Indikator). Die zur Verseifung der Ester in 100 ccm Branntwein erforderliche Menge $\frac{1}{10}$ Norm.-Alkali wird als Esterzahl bezeichnet.

Man kann die Ester auch als Essigester berechnen. — 1 ccm $\frac{1}{10}$ Norm.-Alkali = 0.0088 Essigsäureäthylester ($C_2H_5O_2.C_2H_5$).

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. $\frac{1}{2}$ normal ist); dieser ist ohne Einwirkung auf die stets in Alkoholen enthaltenen Aldehyde, welche bei der gewöhnlichen Verseifung ebenfalls gebunden, daher die Esterzahlen zu hoch gefunden werden.

16. **Nachweis von Denaturierungsmitteln (Pyridinbasen und Methylalkohol) in Trinkbranntweinen.**

a) **Nachweis von Pyridinbasen.** Eine größere Menge (mindestens $\frac{1}{2}$ Liter) Branntwein wird mit Schwefelsäure angesäuert, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand stark eingeengt. Auf Zusatz von festem Alkali zu dem Rückstande tritt nach dem Erwärmen der charakteristische Geruch der Pyridinbasen auf.

Zur weiteren Kennzeichnung der Pyridinbasen wird der 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 violetter Lackmuspapier), und die neutrale Flüssigkeit mit einer 5 proz. wäßrigen Lösung von Kadmiumchlorid versetzt. Bei Gegenwart von größeren Mengen Pyridinbasen entsteht ein weißer Niederschlag. Nach Loeck¹ können indessen auch pyridinfreie Branntweine mit Kadmiumchlorid weiße Niederschläge geben. (Vereinb.)

Siehe auch: O. Schweissinger, Pharm. Ctrh. 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. Bardy² 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 bzw. bei gefärbten und extrakthaltigen Branntweinen 10 ccm Destillat werden mit 15 g Jod und 2 g rotem Phosphor versetzt und die alsbald unter heftiger Reaktion sich bildenden Alkyljodide aus dem Wasserbade abdestilliert; als Vorlage dient ein kleiner Scheidetrichter mit 30—40 ccm Wasser. Die von dem Wasser getrennten Jodide werden in ein Kölbchen mit nicht zu weitem Halse gebracht, das man vorher mit 6 ccm frisch destilliertem Anilin beschickt hat. Beim Erwärmen des Gemisches im Wasserbade auf 50—60° erstarrt das Ganze unter Bildung von jodwasserstoffsäurem Dialkylanilin. Man fügt kochendes Wasser hinzu, kocht bis zum Klarwerden der Lösung, scheidet durch Zusatz von Kalilauge die freie Base ab, bringt diese durch Wasserzusatz in den Hals des Kölbchens und läßt die gelbe ölige Flüssigkeit sich klären. Zur Oxydation der Base dient eine Mischung von 2 g 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 Äthylalkohol 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, setzt 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 sind¹ 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, gifthaligen 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 Spirit, 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 kann², 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, Forschungsab. 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 bzw. vergorener Zuckerrohr- oder Reismelasse aufzufassen, sind, frisch destilliert, farblos und werden in eichenen Fässern gelagert, damit sie durch Aufnahme von Extraktstoffen aus dem Faßholze die beliebte goldgelbe bis bräunliche Farbe annehmen. Um 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 Chemiker¹ 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; Jahresh. 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. Rœcques, Bull. soc. chim. 1888. 50, 157; Ztschr. angew. Chem. 1888, 531 (Untersuchung). — Cardiac u. Meunier, Ztschr. f. Nahr.-Unters. u. Hyg. 1890. 4, 11; Jahresh. 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. Lussion, 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. Kaliandjief, 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.