

Anhang: 1. Obstwein.

9—10 Zentner Äpfel oder Birnen geben ca. 300 Liter reinen Saft mit 50—60° Oechsle. Da auf 100 kg Obst 0—67 Liter Wasser zugesetzt werden, liefern 100 kg Obst 67—130 Liter Most.

Der Extraktgehalt des Mostes beträgt bei Apfelmast 13.5—15, bei Birnenmost 15—16‰.

Der Säuregehalt beträgt bei Apfelmast im Mittel 0.8‰, bei Birnenmost 0.3‰ 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‰ 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 vergärbare; 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 Dünnmaischen ist die Entfernung überflüssig.

Über Entschalungsapparate siehe M. Märker l. c., sowie verschiedene Referate im Jahresber. für Agrikulturchemie.

Steht ein beweglicher Gärbottich zur Verfügung, dann ist das Entschalen der Maische nur vorteilhaft.

Bei der Verarbeitung stärkemehlhaltiger Körner (Mais und Getreide) muß beim Dämpfen ein Wasserzusatz gemacht werden, da diesen Rohstoffen das zur Verkleisterung 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 geschroten (Grünmalz wird zerquetscht), im Maischbottiche mit Wasser angerührt und durch Dampf auf 60—65° C. erhitzt.

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

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

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

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

Untersuchung der süßen Maische.

1. Verlauf des Zuckerbildungsvorganges. Eine normal verzuckerte Maische 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 möglich 3 Säuregrade haben, d. h. 20 ccm Maischefiltrat gebrauchen 2.5 bzw. 3 ccm Norm.-Alkali zur Neutralisation = ca. 1 $\frac{0}{10}$ 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 $\frac{0}{10}$ 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 $\frac{0}{10}$ 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. Gärtraume (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 Abschlännen 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 entkohlensäuretem Maischefiltrat mit $\frac{1}{10}$ Norm.-Alkali (Tüpfeln auf Lackmuspapier). Je geringer die Säurevermehrung in der vergorenen Maische gegenüber der süßen Maische, desto besser die Arbeit des Brenners. Ein Säurezuwachs von 0.1—0.2 ccm ist als gute, von 0.2—0.3 als befriedigende, von 0.3—0.4 als zur Not noch erträgliche, von über 0.4 als schlechte zu bezeichnen. Der Zuwachs ist um so geringer, je größer der Säuregehalt der Hefe war und je kräftiger das Milchsäureferment der Hefe arbeitete (Märker).

5. Prüfung auf Diastase. Bei mangelhafter Vergärung ist dieser Punkt besonders zu berücksichtigen. Die Diastase kann durch übermäßige Säurebildung (Verwendung schlechter Rohstoffe oder schlechten Hefengutes) während der Gärung geschädigt sein. 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 Nitrate unter Entwicklung von Stickoxyd eintritt, wodurch die alkoholische Gärung stark unterdrückt wird.

Über die Vergärbarkeit der Melassen siehe noch: Effront, *Monit. scientif.* 1894. 8, 161; *Chem.-Ztg.* 1894. 18, Rep. 66. — A. Bau, *Ztschr. f. Spirit.-Ind.* 1894. 17, 366. — E. Bauer, *Das.* 1894. 17, 109.

Süße Früchte (Zwetschen, Kirschen, Heidelbeeren etc.) werden zerquetscht, in Fässer eingestampft, mit Zucker versetzt und ohne Hefezusatz der Gärung überlassen. Bei Kirschen und Zwetschen werden die Steine teils zerdrückt, wodurch etwas Amygdalin in die Maische gelangt, das bei der Gärung Bittermandelöl und Blausäure liefert und dem fertigen Produkte das Aroma verleiht.

Die Destillation wird meist in primitiven Blasenapparaten mit direkter Feuerung vorgenommen. Die erste Destillation gibt den schwachen Lutter, bei der zweiten wird der Mittellauf als Primaware getrennt aufgefangen.

100 kg Kirschen geben im Mittel 10.2 Liter Kirschgeist von 50 Vol.-Proz., Zwetschen 8.3 Liter, Heidelbeeren 4 Liter, Himbeeren und Brombeeren 3—4 Liter (P. Behrend). — Über Slivowitz-Bereitung siehe G. Tietze, *Ztschr. f. Spirit.-Ind.* 1898. 21, 16.

Über Alkoholgewinnung aus selteneren Rohmaterialien siehe M. Märker l. c. 645.

Destillation. Dieselbe bezweckt die Abscheidung des Alkohols aus der vergorenen Maische.

Wenn es sich um die Herstellung von Trinkbranntweinen aus Wein, Obstwein, Zuckerrohrmelasse etc. handelt, also aus den Rohstoffen der Klasse 1 und 2, so ist die Destillation eine einfache, da es sich in diesem Falle nur um eine Konzentrierung der alkoholischen Flüssigkeit, nicht um die völlige Trennung des Alkohols vom Wasser, andererseits auch nicht um die völlige Entfernung jener Fuselöle handelt, welche diesen Branntweinen ihren charakteristischen Geschmack und Geruch verleihen, daher sogar dem Branntweine 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

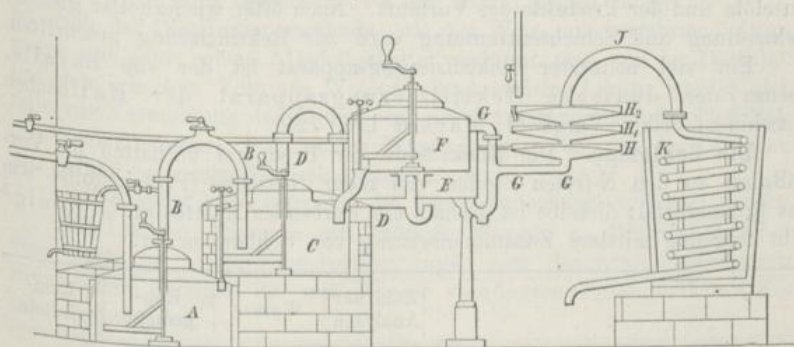


Fig. 19. Apparat für die „zusammengesetzte Destillation“ nach Pistorius. A Gefäß mit Rührwerk für die Maische, B Rohr für die Dämpfe aus A nach der Blase C. Abfuhr der Dämpfe aus C durch D nach dem Rektifikator E mit Vorwärmer F mit kalter Maische. G Rohr für die kondensierten Dämpfe aus E nach dem Dephlegmator HH₁H₂. Alkoholärmere Dämpfe gehen nach E zurück, alkoholreichere werden durch J in der Kühlschlange 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 Reinigungsverfahren sei nur noch auf das Entfuselungsverfahren von Traube verwiesen¹, 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 Verhältnis 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	Rohprotein	Reinprotein
1. Roggenschlempe, frisch	20	92.20	1.96	1.36
" " getrocknet	23	10.60	23.10	19.67
2. Maisschlempe, frisch	8	91.32	1.98	1.91
" " getrocknet	5	9.40	23.21	22.29
3. Maisschlempekuchen	6	6.16	39.02	38.27
4. Kartoffelschlempe, frisch	33	94.30	1.15	0.80
" " getrocknet	3	12.63	20.78	15.30

	Zahl d. Analysen	Fett	N-freie Extraktstoffe	Rohfaser	Asche
1. Roggenschlempe, frisch	20	0.45	4.56	0.66	0.41
" " getrocknet	23	6.10	42.70	10.20	7.30
2. Maisschlempe, frisch	8	0.93	4.48	0.83	0.46
" " getrocknet	5	8.63	45.03	9.31	4.42
3. Maisschlempekuchen	6	11.31	26.75	10.64	6.12
4. Kartoffelschlempe, frisch	33	0.10	3.13	0.65	0.67
" " getrocknet	3	4.92	38.78	8.11	14.78

¹ Es sind noch zahlreiche Reinigungsmittel zum Entfuseln des Alkohols vorgeschlagen, allein ein Teil derselben wirkt nur auf gewisse Bestandteile des Fuselöls (Aldehyd, Äther etc.) und läßt die höheren Alkohole unverändert, ein anderer Teil aber greift den Äthylalkohol mehr an, wie die Verunreinigungen, bringt daher mehr Schaden als Nutzen. — ² Die menschl. Nahr.- u. Genußm. 1893. II, 199.

Ausbeute. In der Praxis der Spiritusbereitung aus 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 Kupferoxyd-ammoniak 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 10proz. 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 1proz. Ferrocyanalkalilösung hinzu. Hierzu gebraucht man Vergleichsproben, die 0.02—0.2 mg Cu enthalten und auf gleiche Weise mit Essigsäure und Ferrocyanalkali hergestellt sind.¹

Vergl. K. B. Lehmann, Arch. f. Hyg., Bd. **24**, **27**, **30**, **31**; V. Vedral, 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 50proz. 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

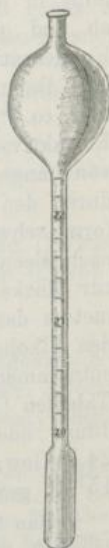


Fig. 20.

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 Teilstriche steht die Zahl 20, bei 20.1, 20.3 etc., also bei den ungeraden Zehntelkubikzentimetern, ist ein größerer Strich, bei 20.2, 20.4 etc. steht die betreffende Zahl. Die ganze Röhre von 2.5 ccm Inhalt ist 18 cm lang; 1 ccm hat daher eine Längenausdehnung von 7.2 cm, 0.02 ccm eine solche von 1.45 mm, so daß ein sicheres Ablesen von 0.01 ccm ermöglicht ist.

Der Apparat ist vor jedesmaligem Gebrauche mit heißer konz. H_2SO_4 , welche 1 Stunde im Apparate bleibt, zu reinigen, dann mit Wasser, Alkohol und Äther auszuspülen und zu trocknen (M. 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 Alkoholtafel von Windisch entnommen. Dann werden diese 200 ccm mit Hilfe der amtlichen Tabellen (XV u. XVI am Schl. d. B.) so mit destilliertem Wasser verdünnt oder mit absolutem Alkohol verstärkt, daß ein Alkohol von 24.7 Gew.-Proz. 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 ($\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} 2 \text{HCl}$) 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 bezw. grüne Fluoreszenz. Das Reagens sei chemisch rein und absolut trocken. Salpetrige Säure, von unreinem Wasser herkommend, darf natürlich nicht zugegen sein.

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

c) Mit Nessler's Reagens (alkalischer Kalium-Quecksilberoxydlösung) nach K. Windisch.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 ($C_2H_5O_2 \cdot C_2H_5$).

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 violettem Lackmuspapier), und die neutrale Flüssigkeit mit einer 5 proz. wäßrigen Lösung von Kadmiumchlorid versetzt. Bei Gegenwart von größeren Mengen Pyridinbasen entsteht ein weißer Niederschlag. Nach Looek¹ 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 Glycerin 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. Lussan, Monit. scientif. 1896. 10, 785; Hilgers Vierteljahrsschr. 1897. 12, 264 (Analyse; Verhältnis d. höheren Alkohole, Aldehyde, Säuren zum Äthylalkohol). — M. Mansfeld, Ztschr. f. Nahr.-Unters., Hyg. u. Warenk. 1895. 9, 317; Österr. Chem.-Ztg. 1898. 1, 166 (Beurt. v. 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.