

anhaftende röthlichbraune Färbung erzielt, während ein zu hoher Farbzusatz eine orangefarbige lackähnliche Färbung bewirkte.

Die Untersuchung genannter Farben von drei verschiedenen Firmen und zwar aus Mittel- und Süddeutschland ergab, dass dieselben identisch waren, und zwar bestanden sie aus sog. Orange II, also dem Natriumsalz des Sulfanilsäure-azo- $\beta$ -naphtols.

Dieselben gaben folgende für genannte Farbe charakteristische Reaktionen:

1. In Wasser leicht löslich, in Aether und Petroläther unlöslich.
2. Die wässrige Lösung giebt mit Salzsäure einen braungelben Niederschlag.
3. Der Farbstoff giebt mit Natronlauge eine dunkelbraune Lösung.
4. Mit konc. Schwefelsäure entsteht eine fuchsinrothe Lösung; letztere giebt mit Wasser verdünnt einen braungelben Niederschlag.
5. Wolle wird in saurer wässriger Lösung orange gefärbt.

Die mit den Farben an säugenden weissen Mäusen angestellten Thierversuche ergaben die Unschädlichkeit derselben.

Für die Beurtheilung der mit genannten Farben behandelten Würste dürfte immer der jeweilige Fall entscheidend sein, und zwar wird es sich im Wesentlichen darum handeln, ob bei der besprochenen Anwendung der „Räucherfarbe“ zur äusserlichen Färbung des Wurstdarmes nicht etwa auch der Schein erweckt wird, als ob der Darminhalt entsprechend geräuchert sei, während dies thatsächlich nicht der Fall ist, oder ob nicht etwa das Füllsel selbst die Farbe in dem Grade angenommen hat wie bei der direkten Färbung.

## Referate.

### Milch und Käse.

**David Fraser Harris:** Der physikalisch-chemische Zustand des Kaseïns in der Milch. — Pharm. Journ. 1898 [4] No. 1474, 352.

Verf. hält das Kaseïn und das Fett in der Milch nicht für zwei verschiedene, chemisch einheitliche Körper, sondern beide zusammen für ein Gemenge von Fett und Eiweisssubstanz, die sich nicht von einander trennen lassen. Er denkt sich die festen Milchbestandtheile bestehend aus Körperchen von verschiedener Grösse. Die grösseren, kugelrunden nennt er „Kügelchen“, die kleineren „Partikel“. Zwischen „Kügelchen“ und „Partikeln“ besteht nur der Unterschied, dass die ersteren viel Fett und wenig Kaseïn, die letzteren wenig Fett und viel Kaseïn enthalten. Verf. stützt seine Annahme auf folgende Beobachtungen: Rahm, welcher ja hauptsächlich aus den grossen Kügelchen besteht, enthält 3,5% Kaseïn, also ebensoviel wie Vollmilch. Berücksichtigt man jedoch, dass die Trockensubstanz im Rahm eine grössere ist als in der Vollmilch, so findet man, dass in ihm auch der Gehalt an Kaseïn im Verhältniss zu dem darin enthaltenen Wasser ein höherer ist. Dieser hohe Kaseïngehalt kann nicht von Kaseïnhüllen, welche die Fettkügelchen umgeben, herrühren, denn ihre Menge wäre nicht ausreichend, um den Kaseïngehalt im Rahm auf 3,5% zu bringen.

Im Wasser gelöst kann das Kasein im Rahm auch nicht sein, weil man das Fett sonst mechanisch müsste von dem Protein vollständig trennen können. Es muss deshalb im Rahm das Kasein auf eine äusserst innige Weise mit dem Fett in den grossen Kügelchen verbunden sein.

Sowohl in abgerahmter Milch als auch in Centrifugenmagermilch sind die festen Bestandtheile „Partikel“. — Mit „Partikel“ bezeichnet Verf. alle festen Theile der Milch, deren Durchmesser kleiner ist als 0,0025 mm; da nun aber eine solche Milch noch Fett enthält, so muss auch in den „Partikeln“ Fett vorhanden sein. Dass die Buttermilch mehr Kasein als die Vollmilch aufweist, kommt daher, dass durch das Buttern dasselbe mechanisch vom ausgebutterten Fett getrennt wird. Die Gerinnung der Milch denkt sich Verf. derartig vor sich gehend, dass sich „Kügelchen“ mit „Kügelchen“, „Kügelchen“ mit „Partikeln“ und „Partikel“ mit „Partikeln“ zu Klümpchen vereinigen.

Dass das Kasein in der Milch nicht in gelöstem Zustand sich befindet, geht daraus hervor, dass es bei der Filtration der Milch durch ein Thonfilter zurückgehalten wird. Auf die etwaigen grossen Dimensionen des Kaseinmoleküls kann dies nicht zurückgeführt werden, weil Hämoglobin, dessen Moleküle sehr gross sind, durch Thonfilter hindurchgeht. In der Natur kommt das Kasein niemals frei von Fett und in der Milch das Fett niemals frei von Kasein vor, deshalb muss man annehmen, dass beide Substanzen in der Milchdrüse nebeneinander gebildet werden und einen complicirt zusammengesetzten organischen Körper darstellen, den man „Oleo-Nukleo-Proteid“ nennen könnte.

R. Eichloff.

**Ch. Michel:** Mittlere Zusammensetzung von Frauenmilch. — Union pharm. vom 15. Sept. 1898; Rép. de Pharm. 1898, [3], 10, 451–453.

Verf. fand, dass die Milch einer Frau in der ersten Portion 0,96 %, in der zweiten Portion 1,64 % und der dritten, zuletzt entnommenen 2,14 % Fett enthielt. Um von der ganzen Milchmenge eine richtige Durchschnittsprobe zu erhalten, nahm er Morgens 20 ccm von der ersten Portion, Mittags 20 ccm von der mittleren und Abends 20 ccm von der letzten Portion, vereinigte dieselben und benutzte sie zur Untersuchung. Die Eiweissstoffe bestimmte er, indem er den Stickstoff nach Kjeldahl ermittelte und die gefundene Zahl mit dem Faktor 6,25 multiplicirte. Wenn Verf. den Zucker zugleich mit Fehling'scher Lösung und durch Polarisiren bestimmte, so fand er nach der letzteren Methode stets weniger, und führte dies darauf zurück, dass in der Frauenmilch neben dem Milchzucker eine andere Zuckerart vorkommt, die im entgegengesetzten Sinne optisch wirksam ist, als jener. Die mittleren Ergebnisse sämtlicher Untersuchungen, die sich auf 14 Frauenmilchproben zu Anfang der Laktation und 72 Proben im weiteren Stadium der Lektation bezogen, sind folgende:

Bezeichnung der Milchproben	Spec. Gew.	Trocken- substanz %	Protein- substanz %	Fett %	Milch- zucker %	Unbe- stimmte Extrakt- ivstoffe %	Asche %
Mittel aus 14 Proben, 5 bis 15 Tage nach der Geburt . . . . .	1,0320	12,411	1,788	3,020	6,747	0,585	0,271
Mittel aus 58 Proben, 2 bis 12 Monate nach der Geburt . . . . .	1,0325	12,380	1,235	3,468	7,352	0,135	0,190

R. Eichloff.

**C. B. Sohn:** Abnorm zusammengesetzte Milch. — Milchztg. 1898, 27, 760.

Verf. untersuchte die Milch einer Kuh, kurz bevor diese am Ende der Laktation die Milchsekretion einstellte. Sie lieferte Abends 60 g und Morgens 100 g Milch. Das Gemisch hatte folgende Zusammensetzung:

Spec. Gew.	Trockensubstanz	Fett	Fettfreie Trockensubstanz	Zucker
1,0381	42,107 %	25,57 %	16,537 %	2,3231 %
Beim Schlachten erwies sich die Kuh als nicht gesund.				<i>R. Eichloff.</i>

**Th. Bokorny:** Ueber den Einfluss einiger Substanzen auf die Milchgerrinnung. — Milchztg. 1898, 27, 769—770.

Verf. studierte den Einfluss verschiedener Substanzen auf die Gerinnungsdauer von Milch. Er versetzte Milch mit diesen Substanzen, stellte sie im Brutschrank bei 26—27° C. auf und beobachtete, nach wie langer Zeit eine Gerinnung eintrat. Nach des Verf. eigener Meinung haben die Versuche, die in nachstehender Tabelle zusammengestellt sind, keinen praktischen, sondern nur einen wissenschaftlichen Werth:

Name und Menge der Pilzgifte	Die Gerinnung trat ein nach Stunden	Name und Menge der Pilzgifte	Die Gerinnung trat ein nach Stunden
Reine Milch . . . . .	24	Salicylaldehyd 0,1 % . . . . .	24
Terpentinöl 1:75 000 . . . . .	48	Karvol 0,05 % . . . . .	24
Menthol 0,01 % . . . . .	48	Kuminol 0,005 % . . . . .	24
Nelkenabkochung, Eugenol 0,005 % . . . . .	24	Salicylsäure 0,1—0,2 % . . . . .	48
Zimmtaldehyd 0,005 % . . . . .	24	Heliotropin 0,1 % . . . . .	24
P- u. O-Oxybenzaldehyd 0,05 % . . . . .	48	Formaldehyd 0,002 % . . . . .	24
P- u. O-Oxybenzoesäure 0,05 % . . . . .	48	Silbernitrat 0,001 % . . . . .	48
P- u. O-Kresol 0,05 % . . . . .	48	Salzs. Hydroxylamin 0,1 % . . . . .	48
Paraldehyd 0,02 % oder 0,1 . . . . .	24	Wasserstoffsuperoxyd 10 % . . . . .	72

Bei Formaldehyd trat bei einem Zusatz von 0,01 % nach 72 Stunden, bei 0,5 % nach 6 Tagen keine Gerinnung ein; bei Silbernitrat trat bei 0,01 % und 0,02 % und 0,1 % nach 4 Tagen Gerinnung, bei 0,2 % nach 6 Tagen noch keine Gerinnung ein; bei Wasserstoffsuperoxyd trat bei 1,0 % und 0,1 % nach 24 Stunden Gerinnung ein. *R. Eichloff.*

**Sigurd Rohdin:** Fütterung von Milchkühen mit Fett in Form von Emulsion. — Milchztg. 1898, 27, 306—307 und 323—324.

Um die Einwirkung der Fetteinmulsion auf den Fettgehalt der Milch zu studiren, stellte Verf. Versuche an mit einer Kuh der Strömsholmer Rasse und einer der Ayrshire-Kreuzungen. Beide Kühe erhielten neben dem Grundfutter, welches ein Nährstoffverhältniss von 1:5,7 zeigte, in den einzelnen Perioden des Versuches verschiedene Mengen Leinölemulsion, so zwar, dass die in der Emulsion enthaltene Oelmenge bis zu 750 g für den Tag stieg. Der Versuch zeigte, dass die Oeltränke keinen Einfluss auf den Fettgehalt in der Milch ausübte. Nach Soxhlet's Annahme bewirkt das Fett, welches den Milchkühen in Form einer Emulsion als Tränke gegeben wird, dass das Körperfett in die Milch übergeht. In der aus der bei diesen Versuchen gewonnenen Milch hergestellten Butter fand Verf. die folgenden Reichert-Meissl'schen Zahlen:

	Vor der Leinölgabe	Während der Leinölgabe
Strömsholmer Kuh . . . . .	31,0	29,2
Ayrshire Kuh . . . . .	32,4	26,0.

Darnach scheint eine Verabreichung von Leinöl in Form von Emulsion eine Erniedrigung des Gehaltes an flüchtigen Fettsäuren im Butterfett zur Folge zu haben, wodurch die Soxhlet'sche Annahme bestätigt zu werden scheint. *R. Eichloff.*

**J. Klein:** Das Soxhlet'sche aräometrische und das Gottlieb'sche Fettbestimmungsverfahren, zugleich ein Beweis für die Korrekturbedürftigkeit der Soxhlet'schen Tabelle. — *Milchztg.* 1898, **27**, 597—599.

Im Laboratorium der milchwirtschaftlichen Versuchsstation in Proskau sind seit längerer Zeit vergleichende Fettbestimmungen in Milch nach verschiedenen Methoden ausgeführt worden. Aus diesen Untersuchungen ging einerseits hervor, dass von den Extraktionsmethoden die Gypsmethode und die Seesandmethode andere Resultate lieferten als die Adams'sche und die Gottlieb'sche, und beim Vergleich der letztern mit der Soxhlet'schen aräometrischen Methode stellte sich heraus, dass bis zu einem Fettgehalt von 1,15 % beide Methoden gut übereinstimmende Resultate liefern, dass bei einem höheren Fettgehalt jedoch eine Differenz entsteht, die allmählich anwächst und bei einem Fettgehalt von 3,05—3,80 %, wo sie — 0,09 % für das Soxhlet'sche Verfahren beträgt, ihr Maximum erreicht und von da ab wieder bis auf — 0,05 % heruntergeht. Um nun festzustellen, welcher von den beiden Methoden der Fehler anhaftet, verfährt Verf. auf folgende sehr sinnreiche Weise. Aus einer Magermilch und einer Vollmilch, deren Fettgehalt aufs Genaueste nach beiden Methoden bestimmt ist, wird eine Mischung angefertigt, die ungefähr einen Fettgehalt von 1,15 %, aber nicht darüber hat. Wenn man nun den Fettgehalt der Magermilch und das Mengenverhältniss von Vollmilch und Magermilch kennt, so kann man daraus und aus dem Fettgehalt der Mischmilch denjenigen der Vollmilch berechnen. Bei dieser Berechnung stellte sich nun heraus, dass der nach der Gottlieb'schen Methode ermittelte Fettgehalt der Vollmilch genau mit dem berechneten übereinstimmte, während der nach Soxhlet ermittelte Differenzen zeigte. Damit ist der Beweis geliefert, dass der Soxhlet'schen Methode ein Fehler anhaftet. Dieser Fehler kann nun entweder in der Methode selbst liegen oder darauf zurückzuführen sein, dass die Tabelle, in welcher aus dem spec. Gewicht der Aetherfettlösung der Fettgehalt der Milch zu ersehen ist, nicht richtig ist. Das letztere ist wohl das Zutreffende, weil man bei Doppelbestimmungen sehr gut übereinstimmende Resultate erhält. Verf. wird demnächst eine neue Tabelle für das Soxhlet'sche Fettbestimmungsverfahren herausgeben. *R. Eichloff.*

**M. Kühn:** Beiträge zur Fettbestimmung der Milch. — *Milchztg.* 1898, **27**, 755 bis 757 und 772—774.

Verf. hat im milchwirtschaftlichen Institut zu Proskau eine Reihe von Untersuchungen darüber angestellt, durch welche Umstände die Resultate bei den Fettbestimmungen in Milch nach der Methode von Adams, Gottlieb und Schmidt beeinflusst werden können. Die hauptsächlichsten Ergebnisse sind folgende: Bei der Adams'schen Methode können Fehler dadurch entstehen, dass die Papierstreifen ungenügend entfettet und entharzt sind und dass in Folge der feinen Vertheilung des Fettes eine Oxydierung eintritt. Sollte es sich herausstellen, dass die Papierstreifen nicht genügend entfettet sind, wovon man sich überzeugen muss, so kann man das leicht durch Extraktion mit Alkohol und Aether oder mit Alkohol und gesäuertem Aether (Salzsäure oder Essigsäure) oder mit gesäuertem Alkohol vornehmen. Am geeignetsten sind die Papierstreifen von Schleicher und Schüll. Der zur Extraktion

zu benutzende Aether muss über Natrium destillirt sein, man kann aber auch den sogenannten absoluten Aether vom spec. Gew. 0,7213 anwenden. Das MilCHFett wird aus den Streifen meistens in 1 Stunde extrahirt, eine zweistündige Extraktion ist auf jeden Fall ausreichend. Am besten ist es, wenn bei Vollmilch ca. 7 g Milch auf die aufgespannten Papierstreifen mit einem Tropfgläschen getropft werden.

Für das Gottlieb'sche Verfahren sind graduirte Cylinder mit Glasstopfen solchen mit Korkstopfen vorzuziehen. Statt 25 ccm Aether und Petroläther wendet Verf. 25,25 ccm an, weil er sonst nur etwa 52,5 ccm Fettlösung erhält statt 53 ccm. Die Genauigkeit der Methode ist eine sehr grosse; bei Vollmilch fallen die Resultate meistens etwas zu niedrig aus. Die Menge und Concentration des Ammoniaks ist ohne wesentlichen Einfluss; unbedingt nothwendig ist es jedoch, nach dem Aetherzusatz gründlich durchzuschütteln, weil man sonst zu niedrige Werthe erhält. Will man nicht das Absetzen der Aether- und Petrolätherfettlösung abwarten, so kann man sie filtriren, erhält dann aber um einige Hundertstel zu hohe Zahlen.

Bei der Schmidt'schen Methode ist es besser, statt einer Salzsäure vom spec. Gewicht 1,113 eine concentrirte vom spec. Gew. 1,19 anzuwenden. Man thut gut, die Fettlösung wie beim Gottlieb'schen Verfahren abzuhebern, anstatt sie mit der Pipette abzumessen. Die Erhitzungsdauer ist ohne Einfluss auf die Resultate, man erhitzt jedoch zweckmässig nur so lange, bis alle Eiweisstoffe gelöst sind. Die modificirte Schmidt'sche Fettbestimmungsmethode nach Pinette giebt stets zu niedrige Zahlen.

Bei der Soxhlet'schen aräometrischen Methode hat Verf. die verschiedenartigsten Umstände, die einen Einfluss auf die Resultate haben können, ins Bereich seiner Untersuchungen gezogen. Die Reinheit des anzuwendenden Aethers ist ein Haupterforderniss. Unreiner Aether wird beim Stehen über Wasser in Alkohol zurückgebildet.

Am geeignetsten ist Aether vom spec. Gewicht 0,720. Zum Schluss giebt Verf. die von ihm für das Soxhlet'sche Verfahren korrigirte Tabelle an. *R. Eichloff.*

**N. Gerber und M. M. Crandijk:** Die Fettbestimmung in kondensirter Milch mittels der Acidbutyrometrie. — Milchztg. 1898, 27, 611—613.

Verff. geben zuerst eine Verbesserung der von Gerber empfohlenen Bestimmung des Fettgehaltes in kondensirter Milch an, die darauf beruht, dass man aus dem Ritthausen'schen Kupfereiweissniederschlag das Fett mit Aether extrahirt. Den Niederschlag lässt man 15—20 Minuten absitzen, ehe man ihn filtrirt. Nach dem Filtriren wird das Filter auf einem Teller ausgebreitet und der Niederschlag an der Luft oder bei mässiger Wärme getrocknet. Zu Anfang bringt man den noch feuchten Niederschlag mit einem Spatel nach der Mitte des Tellers und zerkleinert ihn dann nach und nach, damit er nicht hart und lederartig wird. Wenn er pulverförmig geworden ist, bringt man ihn in den Extraktionsapparat.

Verff. empfehlen zur Bestimmung des Fettgehaltes in kondensirter Milch die Acidbutyrometrie. Wenn die Verdünnungsmethode angewendet wird, können die gewöhnlichen Milchbutyrometer benutzt werden. Man wägt dann in einem Bechergläschen 10 g kondensirte Milch ab, spült dieselbe in ein tarirtes 50 ccm-Kölbchen, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, wägt und benutzt diese Verdünnung zur Fettbestimmung. Die Butyrometer müssen 20—30 Minuten im Wasserbade liegen bleiben, ehe man centrifugirt, und es muss so lange centrifugirt werden, bis die Fettschicht nicht mehr zunimmt. Der Fettgehalt beträgt dann

$$f = p \cdot \frac{q}{r},$$

wobei  $p$  die abgelesenen Procente,  $q$  das Gewicht der verdünnten, kondensirten Milch und  $r$  dasjenige der unverdünnten Milch bedeutet. Einfacher gestaltet sich die Fettbestimmung in dem neuen Produkten-Butyrometer mit Becherchen von 5 g Inhalt. Auf der Gerber'schen Produktenwaage oder einer analytischen Waage werden im Becherchen 4–5 g kondensirte Milch abgewogen, das Becherchen in das Butyrometer geschoben, 10 ccm warmes Wasser eingegossen, und dann wird bis zur vollständigen Lösung, die durch Hineinlegen des Butyrometers in ein Wasserbad von 60–70° C. befördert wird, geschüttelt. Hierauf giebt man 1 ccm Amylalkohol und 10 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. 1,520–1,525) hinzu, verschliesst das Butyrometer, schüttelt gründlich durch und legt es 20–25 Minuten in das Wasserbad, damit sich die Hauptmenge des Fettes von selbst abseidet. Alsdann wird so lange centrifugirt, bis sich die Fettsäule nicht weiter vergrößert. Ist der abgelesene Fettgehalt =  $P$ , die abgewogene Milchmenge =  $Q$ , so ist der wirkliche Fettgehalt

$$f = \frac{5 \cdot P}{Q}.$$

R. Eichloff.

**Max Kämnitz:** Zur Rahmuntersuchung mit Gerber's Acidbutyrometrie. — Milchztg. 1898, 27, 694–695.

Verf. führte vergleichende Fettbestimmungen in Rahm mittelst Gerber's Acidbutyrometrie nach verschiedenen Arbeitsweisen und der Gewichtsanalyse aus. Er benutzte einmal die Verdünnungsmethode, änderte diese dann so ab, dass der Rahm abgewogen und nicht abgemessen wurde, und dass er den Rahm direkt in dem Butyrometer abwog. Er erhielt die mit der Gewichtsanalyse am besten übereinstimmenden Resultate, wenn er den Rahm direkt in dem Butyrometer abwog; die Fettsäule war jedoch meistens etwas trübe und gebräunt. Dass bei den anderen Arbeitsweisen die Resultate nicht so genau ausfallen, erklärt Verf. dadurch, dass bei der Gerber'schen Fettbestimmungsmethode und auch bei allen, bei denen die Milch bzw. der Rahm abgemessen wird, die gefundenen Resultate nur dann dem thatsächlichen Fettgehalt entsprechen, wenn die untersuchte Flüssigkeit das mittlere spec. Gew. hat, welches bei der Kalibrirung der Butyrometer für die Milch angenommen wurde. Nimmt man dieses spec. Gew. zu 1,03 an und nennt dasjenige der zu untersuchenden Flüssigkeit  $s$  und den nach Gerber abgelesenen Fettgehalt  $b$ , so ist der thatsächliche Fettgehalt

$$f = \frac{b \cdot 1,03}{s}.$$

Für Milch ist der Fehler, welcher durch Nichtbeachtung dieser Thatsache entsteht, so gering, dass er vernachlässigt werden kann, für Rahm mit 30% Fett und einem spec. Gew. von 1,0 beträgt er 0,9%. Dasselbe gilt auch für Verdünnungen von Rahm mit Wasser, gleichviel ob der Rahm dazu abgemessen oder abgewogen wurde. Verf. wägt in einem 200 ccm-Kolben ca. 50 g Rahm ab, füllt bis zur Marke mit Wasser auf und bestimmt den Fettgehalt nach Gerber. War das Gewicht des Rahms  $r$ , der abgelesene Fettgehalt  $b$ , so ist der wirkliche Fettgehalt  $f$  des Rahms in Gewichtsprocenten

$$f = \frac{2b \cdot 1,03}{r}.$$

Bei Rahm unter 18% Fett wird nur zu 100 ccm aufgefüllt, bei der Berechnung wird dann der Faktor 2 fortgelassen. Das Abwägen des Rahms hat nur bis auf 0,1 g

genau zu geschehen. Verf. hat gefunden, dass die Resultate, die auf diese Weise gefunden wurden, mit den durch Gewichtsanalyse ermittelten im Mittel von 11 Bestimmungen nur um — 0,05 differirten, während Gerber bei Anwendung seiner neuen Butyrometer eine Durchschnittsdifferenz von 0,735 beobachtete (diese Zeitschr. 1898, 1, 337 und 652).

*R. Eichhoff.*

**H. Weigmann:** Ueber die Betheiligung der Milchsäurebakterien an der Käseereifung. — Centrbl. Bakteriol. II. Abth. 1898, 4, 593—607 und 669—674.

v. Freudenreich (vergl. diese Zeitschr. 1898, 1, 415) zieht aus seinen zahlreichen Versuchen den Schluss, dass die Reifung des Emmenthalerkäses durch Milchsäurebakterien bewirkt wird. Verf. kritisirt die v. Freudenreich'schen Versuche und kommt zu dem Schlusse, dass die praktischen Versuche in der Käseerei für die v. Freudenreich'sche Annahme nicht beweisend seien, da nicht mit Sicherheit festgestellt sei, dass in den Käsen ausser den hineingeimpften Bakterien nicht noch andere enthalten waren, die schon in der verkästen Milch vorhanden waren, und welche die Reifung bewirkt haben könnten. Beweisender sei der Laboratoriumsversuch, aus dem hervorginge, dass die Milchsäurebakterien die Fähigkeit hätten, das Kasein zu peptonisiren. Die eigenen Versuche des Verf.'s bestätigten den Befund v. Freudenreich's, zeigten jedoch zugleich, dass das Peptonisierungsvermögen der Milchsäurebakterien durch die von ihnen gebildete Milchsäure beschränkt wurde. Er fand nämlich, dass sterile Milch, die mit Milchsäurebakterien geimpft war, nach mehreren Monaten noch nicht das Doppelte an gelöstem Stickstoff enthielt wie eine Kontrollprobe, die nicht geimpft war, während v. Freudenreich, der die gebildete Milchsäure bei seinen Versuchen mit Calciumkarbonat neutralisirte, die 3—8-fache Menge fand.

Verf. kommt nun zu dem Schlusse, dass im Emmenthalerkäse, bei welchem der Bruch sehr trocken ausgearbeitet wird, die zu Anfang der Reifung gebildete Milchsäure nur in solchen Mengen vorhanden ist, dass sie das Peptonisierungsvermögen der Milchsäurebakterien nicht vernichtet, und dass es deshalb möglich wäre, dass die Milchsäurebakterien im Emmenthalerkäse und ähnlich bereiteten Käsesorten eine Peptonisirung des Kaseins in dem Maasse durchführten, wie es v. Freudenreich angenommen hat. Bei Käsesorten, bei denen der Bruch nicht so trocken ausgearbeitet wird oder bei denen eine Bearbeitung des Bruches überhaupt nicht vorgenommen wird, muss in der Käsemasse jedoch so viel Milchsäure sich bilden, dass die Peptonisirung durch die Milchsäurebakterien unterdrückt wird, und in der That verläuft bei solchen Käsen die Reifung derartig, dass nach beendeter Milchsäuregährung die Reifung im Innern stillsteht und nur von aussen vor sich geht. Hiermit ist allerdings nicht bewiesen, dass die Milchsäurebakterien nicht Käseereifungsbakterien sind, sondern es ist vielmehr nur ein Beweis dafür, dass durch den hohen Milchsäuregehalt die Peptonisirung des Kaseins gehemmt wird. Danach muss die Ansicht, dass die Milchsäurebakterien allgemein die Käseereifungsbakterien wären, dahin beschränkt werden, dass sie es — falls sie es wirklich sein sollten — nur in solchen Käsen sein können, bei welchen infolge starker Ausarbeitung des Bruches die einzelnen Käsetheilehen nur wenig Molken und deshalb wenig Säure enthalten. An Erscheinungen aus der Praxis und eigenen Versuchen zeigt Verf. nun, dass thatsächlich eine Käseereifung im Innern nicht zu Stande kommt, wenn Käse viel Milchsäure enthalten. Käse, die zu Anfang zu stark gepresst wurden, und eine harte Rinde erhielten, so dass die Molken nicht austreten können, reifen nur von aussen, nicht aber im Innern; ebenso reifen Weichkäse,

die sehr viel Molken enthalten, nicht von innen, sondern von aussen. Wenn man erhitzte Milch, die bekanntlich mit Lab nicht genügend zum Gerinnen gebracht werden kann, wie es Verf. that, mit Buttermilch versetzt, so lässt sie sich mit Lab dicklegen; die daraus hergestellten Käse reifen jedoch nicht, obwohl in ihnen sehr viel Milchsäurebakterien enthalten sein werden. Eine Reifung trat auch nicht ein, wenn Verf. statt der Buttermilch Reinkulturen von Milchsäurebakterien benutzte.

Einen weiteren Beweis dafür, dass die Milchsäurebakterien wohl kaum die Erreger der Käsureifung sein können, sieht Verf. darin, dass die Sauermilchkäse, die infolge ihrer Herstellungsweise nur minimale Mengen von Milchsäure, die das Peptonisierungsvermögen der Milchsäurebakterien nicht beschränken könnte, enthalten werden, auch nur von aussen reifen und die Reifung allmählich nach innen fortschreitet. Aus diesen Betrachtungen kommt Verf. zu der Ansicht, dass, wie v. Freudenreich behauptet, die Milchsäurebakterien, wenigstens diejenigen, die man gewöhnlich als die Erreger der spontanen Milchgerinnung mit diesen Namen bezeichnet, die Ursache der Käsureifung nicht sind, oder dass sie es vielleicht nur in den Schweizerkäsen sein könnten.

v. Freudenreich giebt nämlich nicht genau an, mit welchen Bakterien er seine Versuche angestellt hat, wengleich der von ihm „ovaler Kokkus“ bezeichnete Mikroorganismus wohl mit Leichmann's *Bac. acidi lactici* identisch sein wird.

Verf. denkt sich die Thätigkeit der Milchsäurebakterien, denen eine Rolle bei der Käsureifung nicht abzusprechen ist, so, dass sie den Reifungsprocess in eine gewisse Bahn leiten, von der dann Abweichungen verhältnissmässig weniger leicht möglich sind, als wenn sie nicht vorhanden sind. Die Milchsäurebakterien übernehmen dabei gewissermaassen eine rektificirende Rolle und sichern bis zu einem gewissen Grade eine normale Reifung. Für diese seine Ansicht führt Verf. eine Reihe von Anwendungen aus der Praxis an, so die Verwendung der sogenannten „langen Wei“ bei Herstellung der Holländerkäse. Das Wirksame in der langen Wei ist wahrscheinlich der in ihr vorkommende *Streptococcus hollandicus*, der, wie Verf. gezeigt hat, wohl nur ein degenerirter Milchsäurebacillus ist. Auch bei der Cheddarkäse-Fabrikation werden neuerdings der zu verkäsenden Milch Reinkulturen von Milchsäurebakterien zugesetzt, da es sich gezeigt hat, dass dadurch Käsefehler, die früher häufig auftraten, vermieden werden.

Zum Schluss weist Verf. darauf hin, dass die Käsureifung wahrscheinlich nicht durch einzelne für jede Käsesorte spezifische Bakterienarten eingeleitet wird, sondern dass eine Metabiose zwischen Milchsäurebakterien und Schimmelpilzen stattfindet, der vielleicht eine Metabiose oder Symbiose mit anderen auf die Reifung des Käses mitwirkenden Pilzen oder Bakterien nachfolgt. Ihm ist es gelungen, ein Beispiel von Symbiose peptonisirender aërober und anaërober Bakterien zu beobachten. Die beiden Bakterienarten, von denen er die eine „*Clostridium licheniforme*“, die andere „*Paraplectum foetidum*“ nannte, werden demnächst beschrieben werden. R. Eichloff.

**H. Weigmann:** Ueber zwei an der Käsureifung betheiligte Bakterien. ...  
Centrbl. Bakteriöl. II. Abth. 1898, 4, 820—834.

Verf. machte Studien über zwei Bakterienarten, die in Symbiose leben und aus unvollkommen sterilisirter Milch isolirt waren. Eine Trennung der beiden Arten war sehr schwer und wurde auf folgende Weise erreicht: In ein Kölbchen mit steriler Milch wurde, nachdem die Bakterien hineingeimpft waren, Wasserstoff eingeleitet und



das Kölbchen dann unter Paraffinabschluss in den Brutschrank gestellt. Sobald die Milch Käsegeruch annahm und zu peptonisiren anfang, wurde eine Platinöse davon in ein neues Kölbchen geimpft und so fortgefahren. Nach etwa der fünften Generation hatte man eine Reinkultur von der einen der beiden Bakterienarten, die mit b bezeichnet wurde. Die andere Bakterie a erhielt man in Reinkultur auf aëroben Gelatine- oder Agarplatten. Die Bakterie a verändert die Milch äusserlich wenig und giebt ihr einen schwachen Käsegeruch. Die Bakterie b dagegen bringt Milch erst zum Gerinnen, peptonisirt alsdann das ausgeschiedene Kasein und giebt ihr einen intensiven Geruch nach Limburger Käse. Die Bakterie a, welche Verf. *Clostridium licheniforme* wegen der eigenthümlichen Form ihrer Kolonien genannt hat, ist fakultativ anaërob. Sie wächst auf Agar und Gelatine, Zusatz von Milchzucker und Traubenzucker begünstigt das Wachsthum, am üppigsten ist das Wachsthum auf Kaseinnatron-Traubenzucker-Agar. Die Bakterie stellt in jungen Kulturen kurze Stäbchen dar, die nach 5 Tagen in lange Fäden übergehen. Ausser den Fäden finden sich Clostridien-Formen. Die Sporenbildung ist central und auch polar. Das *Clostridium foetidum* ist dem *Bac. oedematis maligni* sehr ähnlich, ist aber nicht pathogen.

Die Bakterie b, welcher Verf. den Namen *Paraplectrum foetidum* gab, besteht aus Stäbchen mit einer keulenförmigen Anschwellung an einem Ende. Sie ist streng anaërob, wächst gut auf Kaseinnatron-Agar und zwar am besten bei Gegenwart von Milchzucker oder Traubenzucker. Die Kolonien auf den Platten sind denen von *Clostridium foetidum* ähnlich. Die Bakterie b ist ähnlich dem *Tetanusbacillus* und dem *Rauschbrandbacillus*, ist jedoch nicht pathogen.

Die beiden Bakterienarten wurden gefunden in Backsteinkäse, Romadurkäse, Tilsiterkäse, Goudakäse und Harzerkäse und spielen wahrscheinlich eine wichtige Rolle bei der Käsereifung.

R. Eichloff.

**E. v. Freudenreich:** Weitere Mittheilungen über die Rolle der Milchsäurebakterien bei der Käsereifung. — Landw. Jahrb. Schweiz 1898, 279—281.

Schon durch frühere Arbeiten hat Verf. den Beweis geliefert, dass die Milchsäurebakterien im Stande sind, das Kasein in lösliche Eiweisskörper, ja sogar in Amidokörper überzuführen, wenn die entstandene Milchsäure durch Kreide neutralisirt wird (diese Zeitschr. 1898, 1, 415). Von den Kolben steriler Milch, die mit den Milchsäurebakterien geimpft waren, blieben einige länger als ein Jahr stehen und wurden dann untersucht in derselben Weise, wie in der soeben angeführten Arbeit. In dem Filtrat von den Chamberland-Kerzen wurden die Eiweisskörper mit Phosphorwolframsäure ausgefällt und in dem Niederschlag der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt. Aus der Gesamtmenge der Stickstoffsubstanz im Filtrat und derjenigen der Eiweisskörper wurde die Menge der Amidokörper berechnet. In sämmtlichen Kolben war die Menge der löslichen Eiweisskörper und der Amidokörper fast um das Doppelte gestiegen gegenüber den Befunden der ersten Versuche. Die Hauptrolle bei der Reifung der Emmenthaler Käse schreibt Verf. seinem Bacterium  $\epsilon$ , das er aus Käse isolirte und immer in grosser Menge im Naturlab fand, zu.

R. Eichloff.

**H. Weigmann und A. Backe:** Ueber die Frage der Zersetzung des Milchfettes bei der Käsereifung. — Landw. Vers.-Stat. 1898, 51, 1—14.

Durch frühere Untersuchungen von Weigmann und O. Henzold ist gezeigt worden, dass das Fett im Käse seiner Hauptmenge nach bei der Reifung nicht zersetzt wird. Desgleichen zieht Weidmann (Landw. Jahrb. 1882, 11, 587) aus seinen Beob-

achtungen den Schluss, dass die Zersetzung des Käsefettes bei der Reifung nur in geringem Maasse vor sich gehe. Manetti und Musso erhielten aus dem ätherischen Auszuge von Parmesankäse freie Fettsäuren und schliessen daraus, dass bei der Käse-reifung das Fett mehr oder weniger tiefgreifende Zersetzungen erleide. Nach Du-claux unterliegt das Fett während der Käse-reifung einer Veränderung, die im Anfang gering, nach längerer Zeit aber sehr weitgehend sein kann, und die sich zunächst auf die Glyceride der flüchtigen Fettsäuren beschränkt, dann aber auch auf das Oelsäure-glycerid sich erstreckt, welches einer Oxydation unterliegt. Während die früheren Autoren zum Beweise einer Zersetzung des Fettes in den gereiften Käsen das Vor-handensein von freien „flüchtigen“ Fettsäuren in der Käsemasse benutzten, gingen die Verff. darauf aus, festzustellen, ob in den gereiften Käsen die höheren „nichtflüchtigen“ Fettsäuren entweder in freiem Zustande oder in Form von Ammoniaksalzen vorhanden sind. Sie verfahren dabei folgendermaassen: Die mit Seesand verriebene Käsemasse wurde mit Aether extrahirt und nach dem Verdunsten des Aethers das Rohfett mit Petroläther gereinigt. In dem Petrolätherextrakt wurden die freien Fettsäuren mit  $\frac{1}{10}$  N.-Natronlange genau neutralisirt (durch Titration), die Seifenlösung von dem un-zersetzten Fett getrennt und, um die Fettsäuren nun abzuscheiden, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Da bei der Erhitzung des Fettes auf 105°, wie sie beim Trocknen des Rückstandes der Petrolätherlösung angewandt werden musste, eine Bildung von freien Fettsäuren infolge von Oxydation möglich ist, wurden neben den eigentlichen Versuchen an reifen Käsen besondere Kontrollversuche mit frischer Käse-masse ausgeführt. Aus diesen Versuchen ging nun hervor, dass bei der Käse-reifung gebildet werden bei Edamer Käse ca. 1,0%, bei Marschkäse ca. 1,8%, bei Tilsiter Käse ca. 2,0%, bei Romadourkäse ca. 6,9% freie Fettsäuren. Aus Schmelzpunkt-bestimmungen der bei der Zersetzung der Seifenlösungen sich abscheidenden „nicht-flüchtigen“ Fettsäuren ging hervor, dass ein Gemenge von Palmitin-, Stearin- und Oel-säure vorlag, deren Mengenverhältniss bei den einzelnen Käsearten wechselte. Es ist durch die Versuche der Verff. der Beweis geliefert worden, dass ein Theil des Fettes bei der Käse-reifung zersetzt wird und dass bei den in Betracht gezogenen Käsesorten von der durch Aether extrahirten Fettmasse 1–7% aus höheren, nichtflüchtigen Fett-säuren besteht. Man kann demnach die Annahme Duclaux's, dass die Veränderungen des Fettes im reifenden Käse sich in erster Linie auf die Glyceride der flüchtigen Fettsäuren erstrecken, dahin erweitern, dass selbst bei nur kürzerer Reifezeit (2½ Mo-nate) auch eine Zersetzung der nichtflüchtigen Fettsäuren stattfindet. R. Eichloff.

**F. Schaffer:** Ueber den Einfluss der Korngrösse des Bruches bei der Käse-fabrikation auf die Reifungsprodukte der Käse. — Landw. Jahrb. Schweiz 1898, 273–278.

Um festzustellen, ob die Reifungsprodukte in den Käsen sich in ihrem Mengen-verhältnisse ändern, wenn der Bruch verschieden stark ausgerührt, d. h. wenn die Grösse der Bruchkörner verschieden bemessen wird, machte Verf. zwei Käse nach Emmen-thaler Art, von denen bei dem einen die Bruchkörner Erbsengrösse, bei dem anderen Haselnussgrösse hatten. Beide Male wurde ein Kontrollkäse mit normalem Bruch (Hanfkorngrösse) angefertigt. Angewandt wurden zu jedem Käse 10 l Milch; diese wurde mit einer wässerigen Lösung von Hansen's Labtabletten bei 35° C. dickgelegt, auf 54° nachgewärmt und der Bruch  $\frac{1}{2}$  Stunde ausgerührt. Die mit a bezeichneten Käse waren Versuchskäse, die mit b bezeichneten Kontrollkäse.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Bezeichnung der Bestandtheile etc.	No. I a. Versuchskäse	No. I b. Kontrollkäse	No. II a. Versuchskäse	No. II b. Kontrollkäse
	Bruchkörner, erbsengross	Bruchkörner, hanfsamen-gross (normal)	Bruchkörner, stark haselnuss-gross	Bruchkörner, hanfsamen-gross (normal)

#### A. Gewichtsverluste bei der Reifung.

Frisch (nach dem Pressen) . . . . .	1064 g	1072 g	1063 g	938 g <sup>1)</sup>
Nach der Reifung . . . . .	868 -	871 -	803 -	740 -
Gewichtsverlust . . . . .	196 -	201 -	260 -	198 -
Gewichtsverlust in Proc. . . . .	14,4 %	18,8 %	24,3 %	21,1 %

#### B. Zusammensetzung der frischen Käsemasse.

Wasser . . . . .	23,360 %	23,188 %	25,000 %	23,840 %
Gesammtstickstoff . . . . .	4,731 -	4,620 -	5,210 -	5,290 -
Fett . . . . .	37,655 -	37,087 -	30,980 -	31,230 -
Fettfreie Trockensubstanz . . . . .	38,985 -	39,725 -	44,020 -	44,930 -
Gesamte Asche . . . . .	6,261 -	6,729 -	7,030 -	6,760 -
Gesamt-Extrakt. (Lösliche Bestandtheile) . . . . .	13,832 -	12,803 -	13,280 -	13,748 -
Lösliche Asche . . . . .	5,337 -	5,234 -	5,827 -	5,744 -
Gesammtstickstoff des Extrakts . . . . .	0,889 -	0,897 -	0,974 -	0,963 -
Stickstoff der löslichen Eiweissstoffe . . . . .	0,667 -	0,645 -	0,801 -	0,739 -
Stickstoff der Eiweisszersetzungsprodukte . . . . .	0,222 -	0,252 -	0,173 -	0,224 -

#### C. Zusammensetzung der fettfreien Trockensubstanz.

Gesammtstickstoff . . . . .	12,137 %	11,630 %	11,835 %	11,573 %
Gesamt-Extrakt . . . . .	35,482 -	32,231 -	30,178 -	29,710 -
Lösliche Asche . . . . .	13,693 -	13,178 -	13,239 -	12,786 -
Gesammtstickstoff des Extraktes . . . . .	2,281 -	2,263 -	2,213 -	2,145 -
Stickstoff der löslichen Eiweissstoffe . . . . .	1,711 -	1,627 -	1,819 -	1,647 -
Stickstoff der Eiweisszersetzungsprodukte . . . . .	0,570 -	0,636 -	0,394 -	0,498 -

#### D. Vom Gesamtstickstoff der Käsemasse gingen beim Reifen in Lösung.

Im Ganzen . . . . .	18,793 %	19,458 %	18,699 %	18,534 %
Als Eiweisskörper . . . . .	14,097 -	13,990 -	15,370 -	14,214 -
Als Eiweisszersetzungsprodukte (Amide) . . . . .	4,696 -	5,468 -	3,329 -	4,320 -

Bei der Untersuchung der Käse wurde mit einigen Abweichungen die Methode von Bodzynski (Landw. Jahrb. Schweiz 1895, 107) angewandt.

Durch ein grösseres Korn des Bruches wird der Wassergehalt im Käse vermehrt, wie Käse IIa zeigt, trotzdem bei diesem Käse der Wasserverlust beim Reifen am grössten war. Die Gesamtmenge der Reifungsprodukte zeigt keine grossen Verschiedenheiten. Die Versuchskäse enthalten eine etwas grössere Menge löslicher Substanz als die entsprechenden Kontrollkäse, dieses ist noch der Fall nach Abzug der löslichen, vorwiegend aus Kochsalz bestehenden Asche. Auch der Gesamtstickstoff des wässerigen Extraktes ist in den Versuchskäsen um ein Geringes höher als in den Kontrollkäsen. Deutlicher und charakteristischer ist der Unterschied in den ein-

<sup>1)</sup> Zu diesem Käse waren nur 9 l Milch verwandt.

zelenen Gruppen der Reifungsprodukte in den auf dieselben entfallenden Mengen Stickstoff. Die mit gröberem Bruch hergestellten Versuchskäse ergeben einen höheren Gehalt für die löslichen Eiweissstoffe als die Kontrollkäse. *R. Eichloff.*

**Robert Burri:** Ueber das Vorkommen relativ grosser Bakterienkolonien in fehlerhaftem Emmenthalerkäse. — Centrbl. Bakteriolog. II. Abth. 1898, 4, 608—615.

Verf. erhielt einen Emmenthalerkäse zur Untersuchung, der auf der Schnittfläche eine grosse Anzahl dunkler Punkte von etwa  $\frac{1}{2}$  mm Durchmesser enthielt. Die Punkte rührten von kugeligen Gebilden her, die von einem blassen schmutzig-braunen Hofe umgeben waren. Die mikroskopische Prüfung zeigte, dass die schwarzbraunen Kügelchen aus Bakterien bestanden, und zwar aus Stäbchen von 1—1,3  $\mu$  Dicke und 2—5  $\mu$  Länge; dieselben waren unbeweglich. Neben den normalen Formen fanden sich in jedem Gesichtsfelde einige seltsam gebogene oder geknickte, die die Grösse der anderen kaum überschritten und sich mit Anilinfarben ebenso färbten wie jene. Die Stäbchen sind nicht Pigmentbakterien, sondern vollkommen farblos. Die Reinzüchtung des Pilzes gelang leicht. Die künstlich gezüchteten zeigten dieselben Formen wie die im Käse vorhandenen, jedoch waren sie etwas kleiner und auch die unregelmässig geformten traten auf. Sporenbildung wurde nicht beobachtet; durch 15 Minuten langes Erhitzen auf 75° gingen die Stäbchen zu Grunde.

In Plattenkulturen war das Wachstum ein langsames und geringes. Auf Gelatine ist nach 2 Tagen kaum ein Wachstum wahrzunehmen, nach 3 Tagen gewahrt man mit blossen Auge kleine Punkte, nach 8 Tagen haben die Kolonien einen Durchmesser von 0,1—0,2 mm. Die Oberflächenkolonien sind von derselben Grösse wie die in der Tiefe. Auf Agar sind die Oberflächenkolonien etwas grösser, sie erreichen einen Durchmesser von 1 mm und sind schleimig. In Stichkulturen, und zwar gewöhnlichen und traubenzucker-, sowie milchzuckerhaltigen Gelatine- und Agarröhrchen wächst der Bacillus ähnlich wie die nicht gasbildenden Milchsäurebakterien. Die Zuckeragarkulturen zeigten nach 5 Tagen am unteren Ende eine Trübung, die fortschritt und sich allmählich auf die ganze Agarmasse erstreckte; dabei ging die ursprünglich alkalische Reaktion in eine saure über. In Nährbouillon ist das Wachstum ausserordentlich dürftig, etwas besser in Traubenzucker- und Milchzuckerbouillon. Eine Hautbildung trat nicht ein, wohl aber eine Trübung und ein Bodensatz. Auf Kartoffeln traten erst nach 2 Tagen kleine, grauliche Tröpfchen auf, die später theilweise zusammenflossen. Milch wurde selbst nach mehreren Wochen nicht verändert und steriles Parakasein nicht angegriffen.

Um eine Erklärung für das seltsame Vorkommen der Bakterien im Innern des Käselaibes zu erhalten, wurden Versuche darüber angestellt, welche Kohlenstoff- und Stickstoffquellen die beschriebenen Organismen bevorzugten. Als Grundlösung wurde eine wässrige Lösung von einigen Zehntelprocenten Kaliumphosphat, Magnesiumsulfat, Chlorcalcium und Kochsalz angewandt und daneben Pepton, Asparagin, Traubenzucker, Chlorammonium, Glycerin und Kalisaltpeter. Bei sämtlichen Versuchen waren keine in die Augen fallenden Veränderungen zu bemerken. Wie schon angedeutet, wurde in Milch keine Veränderung bemerkt, während in milchzuckerhaltigem Agar eine Aenderung der Reaktion auftrat. Wenn dagegen der sterilisirten Milch etwas Peptonlösung zugesetzt wurde, so trat nach einigen Tagen ein gelbliches Serum auf und das Kasein gerann zu einer weichen homogenen Gallerte; die Reaktion war sauer; die entstandene Säure war Milchsäure.

Aus diesem Grunde rechnet Verf. den beschriebenen Bacillus zu den nicht gasbildenden Milchsäurebakterien und lässt es unentschieden, ob eine neue in ihren Eigenschaften konstante Bakterienart vorliegt, oder ob er es mit einer abgeschwächten Form der gewöhnlichen Milchsäurebakterien zu thun hatte. Auf welche Weise die vorliegenden Bakterien in den Käse hineingelangt waren, konnte Verf. nicht feststellen. Gegen die Annahme, dass sie durch den Koth in die verkäste Milch gekommen wären, spricht, dass in dem Käse Kothpartikelchen nicht aufgefunden werden konnten.

*R. Eichloff.*

**F. Schaffer:** Untersuchungen über die Lochbildung der Käse unter Anwendung der X-Strahlen. — Landw. Jahrb. Schweiz 1898, 379–385.

Ueber die Lochbildung bei der Käsereifung sind von verschiedenen Forschern Studien gemacht worden. Alle älteren Autoren stimmen darin überein, dass sie annehmen, die Lochbildung werde durch Gase verursacht, welche aus dem Milchzucker gebildet würden. Orla Jensen (diese Zeitschr. 1898, 1, 789) führt dagegen die Lochbildung darauf zurück, dass durch gewisse Milchsäurefermente beim Reifen der Käse aus dem Kasein Gase, hauptsächlich Kohlensäure erzeugt würden. Verf. benutzte zur Ergründung der Vorgänge bei der Lochbildung die X-Strahlen. Ein frischer Emmenthaler Käse wurde am 16. Tage nach der Herstellung mit X-Strahlen durchleuchtet und ebenso nach 23, 30, 36 und 44 Tagen. Bei den beiden ersten Aufnahmen war eine Lochbildung nicht wahrzunehmen, bei der dritten konnten gegen den Rand hin deutlich scharf begrenzte Löcher bemerkt werden; dieselben wurden um so undeutlicher, je weiter sie vom Rande entfernt lagen; die am weitesten nach der Mitte zu gelegenen kennzeichneten sich nur als hellere Stellen mit unbestimmten Rändern. Bei der 4. Aufnahme hatte die Zahl der Löcher nach der Mitte hin zugenommen. Bei der 5. Aufnahme sind diejenigen Stellen, welche bei der 3. und 4. Aufnahme nur als helle Flecken erschienen, ziemlich scharf begrenzt und auch als Löcher erkennbar, während an einzelnen Stellen die Lochbildung nur noch angedeutet ist. Verf. schliesst aus seinen Beobachtungen, dass durch Lochbildung bei der Reifung eine Veränderung der Käsemasse vor sich gehe, die sich darin zu erkennen giebt, dass die Masse für die X-Strahlen durchlässiger wird und an diesen Stellen im Bilde helle Flecke zu beobachten sind. Aus demselben Grunde erscheint auch bei den ersten Aufnahmen an denjenigen Stellen, in denen viele Löcher liegen, die Käsemasse heller als am Rande. Um nun zu zeigen, dass die helleren Stellen und die hellen Flecken, die später in normale Löcher übergehen, von löslichen Eiweissstoffen, in welche das Kasein durch die Reifung übergeht, herrühren, durchleuchtete Verf. ein 1½ Tage altes und ein gut ausgereiftes Thuner Käschen, sowie ein ebenso dickes Stück von einem stark ausgereiften Emmenthaler Käse mit X-Strahlen. Dabei zeigte sich, dass das reife Thuner Käschen ein helleres Bild giebt als das frische, trotzdem sie beide gleich dick waren, und dass das reife Käschen deutlich begrenzte Löcher hatte, während in dem frischen nur helle Flecke beobachtet wurden. Das Stück Emmenthaler Käse war für die X-Strahlen ebenso stark durchlässig wie das frische Thuner Käschen. Verf. schliesst daraus, dass die stärkere Durchlassfähigkeit für die X-Strahlen in dem gereiften Weichkäse gegenüber dem frischen auf das Vorhandensein der löslichen Eiweisskörper, die bei der Reifung der Weichkäse entstehen, zurückzuführen sei. Als Verf. das frische Käschen in parallele Scheiben zerschnitt, beobachtete er den Beginn einer Lochbildung. Kugelige Löcher waren noch nicht vorhanden, einzelne Stellen waren stark aufgeweicht, und es machten sich die ersten Anfänge kugeligter Höhlungen bemerkbar; an

anderen Stellen waren deutlich erkennbare, aber ganz unregelmässig geformte Aushöhlungen vorhanden. Diese Aushöhlungen scheinen eher von einer Kontraktion der Masse als von einer Gasentwicklung in derselben herzurühren. Später erst muss nach des Verf. Ansicht auch in den Hartkäsen bei normaler Reifung eine Gasentwicklung stattfinden, der dann die kugelige Form der Löcher zu verdanken ist. *R. Eichloff.*

**Karl Windisch:** Ueber Margarinekäse. — Arb. Kaiserl. Gesundh. 1898, 14, 506—600.

Im ersten Kapitel beschreibt Verf. die Entwicklung der Margarinekäserei und die verschiedenen Emulsoren, die in der Praxis im Gebrauch sind, um dann im zweiten Kapitel eine genaue Darstellung der Bereitung von Margarinkäsen nach Edamer Art und der Romadour Käse zu geben. Das dritte Kapitel handelt von der Untersuchung der Margarinekäse. Was die Probenahme anbetrifft, so verwendet man bei kleineren Sorten den ganzen Käse zur Untersuchung, bei den grösseren einen symmetrischen Ausschnitt und bei ganz grossen, wie bei Schweizerkäsen, kleinere Stücke, welche man mit Hülfe des Käsebohrers aus den verschiedensten Stellen des Käselaiibes vom Rande bis zur Mitte heraussticht. Bei den Hartkäsen wird die Rinde abgeschnitten oder abgeschabt und das Innere auf einem Reibeisen zerrieben; Weichkäse werden im Mörser so lange bearbeitet, bis sie einen homogenen Teig bilden. Die Bestimmung der Gesamt-Stickstoffsubstanz erfolgt nach Kjeldahl ( $N \times 6,25$ ). Die Bestimmung der Gesamt-Mineralsubstanz in bekannter Weise durch Auslaugung der Asche, in der das Chlor gewichtsanalytisch oder titrimetrisch bestimmt wird. Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurde eine abgewogene Käsemenge bis zum Farbloswerden mit konc. Schwefelsäure gekocht und in der Lösung die Phosphorsäure nach dem Molybdänverfahren bestimmt. Bei dem Kapitel über die Bestimmung des Wassergehaltes bespricht Verf. die verschiedenen dazu vorgeschlagenen Verfahren, führt dann seine eignen hierüber angestellten Versuche an und giebt dann folgende Vorschrift zur Bestimmung des Wassergehalts im Käse: Eine flache Platinschale, z. B. eine Weinextraktschale, wird mit 10—20 g, mit Salzsäure gewaschenem und geglühtem Quarzsand und mit einem an einem Ende plattgedrückten Glasstabe beschickt und gewogen. Dann giebt man dazu 1—2 g von dem Käse, welcher, wie zu Anfang bei der Probenahme angegeben ist, vorbereitet wurde, und stellt das Gewicht fest. (Auf 1 g Käse müssen etwa 10 g Sand kommen.) Sand und Käse werden gut mit einander verrieben und 10 Minuten im Wassertrockenschrank getrocknet, nochmals verrieben und wiederum getrocknet, etwa 2 Stunden. Alsdann wird gewogen, nochmals  $\frac{1}{2}$  Stunde getrocknet und wieder zur Kontrolle gewogen. Meistens tritt eine Gewichtsabnahme nicht mehr ein.

In demjenigen Theil seiner Arbeit, der die Bestimmung des Fettgehalts im Käse behandelt, bespricht Verf. zuerst die verschiedenen im Gebrauch befindlichen Verfahren und beschreibt dann seine eigenen diesbezüglichen Versuche. Diese erstreckten sich zuerst auf die Methode, nach welcher das Fett im Käse bestimmt wird durch Auflösen der Eiweissstoffe mit Salzsäure und Ausschütteln des Fettes mit Aether. Hierbei kann die Auflösung des Käses durch Erhitzen mit Salzsäure über freiem Feuer oder im Wasserbade vorgenommen werden. Verf. hält das erstere für praktischer, da die Lösung schneller erfolgt. Es werden bei Fettkäsen 3—5 g, bei Magerkäsen 10 g oder mehr in Arbeit genommen. Das Abwägen der Hartkäse geschieht in dünnen Reagensröhrchen, die als Differenzröhrchen benutzt werden. Bei zähen Weichkäsen wendet man beiderseits offene, bei fliessenden, wie Camembert, an einem Ende zugeschmolzene, dünnwandige Glasröhrchen (von Probirröhrchen abgeschnitten) zum Abwägen

an und bringt dieselben mitsammt der Käsemasse in einen Erlenmeyer-Kolben von etwa 250 ccm. Auch die Hartkäse werden in gleichen Erlenmeyer-Kölbchen aufgelöst. Zu den Käsen giebt man conc. Salzsäure vom spec. Gew. 1,125 und zwar auf 3 g Käse etwa 10 ccm, auf 10 g Käse etwa 20 ccm. Käse und Salzsäure werden über freiem Feuer erhitzt, wobei die Salzsäure schnell ins Kochen geräth und den Käse leicht auflöst; Weichkäse werden in wenigen Augenblicken aus den Röhrchen herausgespült und schnell aufgelöst. Sobald die Auflösung vollständig ist, wovon man sich durch den Augenschein überzeugt, giebt man nach dem Erkalten destillirtes Wasser zu, und zwar auf 10 ccm Salzsäure 20–30 ccm, auf 20 ccm Salzsäure 40 ccm Wasser. Die wässerige Lösung wird auf einer Tarirwaage, die noch 0,01 g anzeigt, gewogen. Nun giebt man 80–120 g mit Wasser gesättigten Aether — nicht gewöhnlichen oder wasserfreien — dazu, verschliesst das Kölbchen mit einem Korkstopfen und wägt wieder. Das Gemenge wird nun 2–3 Minuten kräftig geschüttelt, wobei sich die Schichten schon meistens während des Schüttelns trennen. Nachdem das Kölbchen  $\frac{1}{2}$ –1 Stunde gestanden hat, hat sich die ätherische Schicht über der unteren wässerigen klar und wasserhell abgeschieden. Nun giesst man einen Theil von der Aetherschicht in ein tarirtes, dünnwandiges Kölbchen, verschliesst schnell das erste Kölbchen mit Stopfen und wägt es zurück. Die abgessene Aetherfettlösung wird bei niedriger Temperatur verdunstet, das Fett 1 Stunde im Wassertrockenschrank getrocknet und gewogen. Die Berechnung des Fettgehaltes im Käse erfolgt nach der Gleichung

$$x = \frac{100 b \cdot d}{a(c-d)} \text{ g Fett,}$$

in welcher a das Gewicht der angewandten Käsemenge, b das des zugesetzten, mit Wasser gesättigten Aethers, c das Gewicht der abgessenen Aetherfettlösung und d dasjenige des in ihr enthaltenen Fettes bedeutet. Wenn die Auflösung des Käses auf dem Wasserbade vorgenommen werden soll, so stellt man die Kölbchen in kaltes oder lauwarmes Wasser und erhitzt dies bis zum Sieden. Die Auflösung ist in  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden beendet. Die Resultate sind dieselben wie beim Erhitzen über freiem Feuer. Was die Bestimmung des Fettgehaltes im Käse durch Extraktion der getrockneten Käsemasse mit Aether anbetrifft, so ging aus des Verf. Versuchen hervor, dass man, um richtige Resultate zu erhalten, den abgewogenen Käse mit Sand verreiben und zur Extraktion wasserfreien Aether anwenden muss. Man extrahirt zuerst etwa 6 Stunden, trocknet den Käse im Trockenschrank, extrahirt wieder einige Stunden, trocknet wieder und wiederholt dieses noch einige Male. Was die Prüfung des Müller'schen Verfahrens zur gleichzeitigen Bestimmung von Wasser und Fett im Käse anbetrifft, so fand Verf., dass dasselbe zeitraubend und langwierig ist und ungenaue Resultate liefert, weil einmal das Wasser im luftleeren Raum nicht vollkommen verdunstet und andererseits die Käsemasse durch den Aether nicht vollständig entfettet wird und der Aetherextrakt neben Fett noch andere Substanzen enthält. Auch das Verfahren von Henzold, nach welchem die Käsemasse mit verdünnter Kalilauge aufgelöst und das Fett wie beim Salzsäureverfahren bestimmt wird, giebt zu niedrige Resultate. Es tritt bei diesem Verfahren wahrscheinlich eine theilweise Verseifung ein. In dem Abschnitt über die Untersuchung des im Käse enthaltenen Fettes bespricht Verf. zuerst die verschiedenen Arten der Abscheidung des Käsefettes zum Zwecke der Untersuchung. Dem Henzold'schen Verfahren (Milch-Ztg. 1895, 24, 729) haften viele Uebelstände an, vor allem der, dass das Käsefett unter dem Einfluss der Kalilauge eine theilweise Verseifung erleidet, und ferner der, dass

das Fett sich nicht vollständig von der Kalilauge befreien lässt. Verf. änderte deshalb die Henzold'sche Methode in der Weise ab, dass er nach der Auflösung des Käsestoffes durch die Kalilauge diese durch stark verdünnte Salzsäure abstumpfte bis zur schwach-sauren Reaktion. Die Salzsäure lässt sich leicht aus dem Fett mit heissem Wasser auswaschen. Auch das Ausschmelzen des Fettes durch Erwärmen der Fettkäse (Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1897, 4, 51 und Ber. d. Hygien. Instit. Hamburg 1897, S. 60) hat seine Mängel. Für ein sehr gutes Verfahren, nach welchem man fast das gesammte im Käse enthaltene Fett gewinnen kann, hält Verf. das sogenannte Salzsäureverfahren, wie er es zur Bestimmung des Fettgehaltes im Käse benutzt. Um die dem Fett anhaftende Salzsäure zu entfernen, wäscht man das geschmolzene Fett mit warmem Wasser, lässt es wieder erstarren, hebt den Kuchen ab, wäscht nochmals mit heissem Wasser und lässt wieder erstarren. Vor dem jedesmaligen Schmelzen wird der Kuchen mit Wasser abgespritzt. Verf. bespricht dann noch die Verfahren von Hefelmann (Zeitschr. öffentl. Chem. 1897, 3, 118), von E. v. Raumer, H. Bremer (Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1897, 4, 51), von Forster und Riechelmänn (Zeitschr. öffentl. Chem. 1897, 3, 159) und von A. Devarda (Zeitschr. anal. Chem. 1897, 36, 751; diese Zeitschr. 1898, 1, 343). Bezüglich der Untersuchungsverfahren wandte Verf. bei Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl das von Leffmann und Beam (Analyst 1891, 16, 153) angegebene Glycerin-Verseifungsverfahren an. Das lästige genaue Abwägen von 5 g Substanz zur Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl ist nach des Verf. Untersuchungen nicht nöthig, es genügt, bis auf 0,1 g genau abzuwägen und nachher auf 5 g umzurechnen. Zur Berechnung der Kötts-torfer'schen Verseifungszahl, die er in bekannter Weise ermittelte, wandte Verf. die Formel an  $x = \frac{28,05 (25 - a \cdot c)}{b \cdot c}$ , in welcher bedeutet a die zum Zurücktitriren der 25 ccm alkoholischer Kalilauge verbrauchten ccm  $\frac{1}{2}$  N.-Salzsäure, b das Gewicht des angewandten Fettes in Gramm und c die ccm alkoholischer Kalilauge, die durch 1 ccm  $\frac{1}{2}$  N.-Salzsäure gesättigt werden.

Die Refraktometerzahl bezieht man entweder auf 25° oder auf 40° C. oder drückt sie durch die Refraktometerdifferenz aus, die mit Hülfe eines besonderen, dem Refraktometer beigegebenen Thermometers ermittelt wird. Die Refraktometerdifferenz ist der Unterschied zwischen der wirklichen Refraktometerzahl des Butterfettes und der sogenannten „höchstzulässigen Zahl“ für Butterfett. Die „höchstzulässige Zahl“ bei 40° C. ist für das Butterrefraktometer 44,2 Skalentheile. Um nun aus der Refraktometerdifferenz die für 40° geltende wirkliche Refraktometerzahl zu berechnen, hat man die Differenz mit dem gefundenen Vorzeichen zu 44,2 zu addiren. Um die bei einer beliebigen Temperatur, z. B. 25° C. bestimmte Refraktometerzahl auf 40° C. zu berechnen, muss man die Differenz 40 — 25 = 15 mit 0,55 multipliciren und das Produkt von der gefundenen Refraktometerzahl subtrahiren.

Was nun die Beurtheilung der Margarinekäse nach Maassgabe der Untersuchung des Fettes anbetrifft, so gestaltet sich bei frischen Käsen die Beurtheilung des Käsefettes in derselben Weise, wie bei dem zur Bereitung angewandten Fette selbst. Bei reifen Käsen, in denen das Fett beim Reifungsprocess Zersetzungen erlitten hat, ist sie jedoch eine andere. Verf. bespricht nun die Versuche, welche die Frage beantworten sollten, ob und welche Veränderungen das Fett bei der Käsureifung erleidet. E. Schulze und F. Bennecke fanden in reifem Käse stets freie Buttersäure, U. Weidmann stets geringe Mengen freier Fettsäuren. Duclaux fand, dass bei



der Käsereifung hauptsächlich die Glyceride der flüchtigen Fettsäuren zerlegt werden, und H. Weigmann, dass auch diejenigen der höheren nichtflüchtigen Fettsäuren einer Spaltung unterliegen. Verf. betrachtet dann die bisher gemachten Untersuchungen über die Zusammensetzung des Fettes echter MilCHFETTKÄSE und stellt deren Resultate tabellarisch zusammen. Alsdann geht er zu den Untersuchungen über die Zusammensetzung des Fettes von Margarinekäsen über und behandelt dann seine eigenen Untersuchungen. Aus seinen eigenen Beobachtungen und denen der früheren Autoren zieht Verf. den Schluss, dass die Annahme E. v. Raumer's, bei der Prüfung der echten MilCHFETTKÄSE würden auf Kosten des MilChzuckers und der Eiweissstoffe grosse Mengen flüchtiger Fettsäuren gebildet, sich nicht bestätigt, und dass bei einer verhältnissmässig grossen Zahl von Käsen das Fett eine sehr niedrige Reichert-Meissl'sche Zahl aufweist. Bei 16 % aller untersuchten Käse bleibt sie unter 24,0 und bei 34 % unter 26,0. Die Refraktometerzahlen bei echten MilCHFETTKÄSEN sind bei 48 % aller Proben höher als 44,2, also als die für Butter „höchst zulässige“ Zahl. Das Refraktometer ist demnach für die Vorprüfung der Käsefette von zweifelhaftem Werth. Was die Veränderungen, die das Fett der Margarinekäse beim Reifen und Lagern erleidet, anbetrifft, so geht aus des Verf. Versuchen, bei denen er das Fett durch Abschmelzen abgeschieden hat, hervor, dass selbst nach beinahe einem Jahre eine Bildung von „flüchtigen“ Fettsäuren nicht stattfand und dass sich die Reichert-Meissl'sche Zahl während dieser Zeit nicht veränderte. Ferner zeigten die Versuche, dass die Menge der „freien“ Fettsäuren erheblich zunahm, während die Refraktometerzahl sich verringerte. Auffallend war der Gehalt an freien Säuren bei solchen Käsen, die stark ammoniakalisch rochen und beim Abschmelzen Ammoniak entwickelten, weil man vermuthen musste, dass die freiwerdenden Säuren sich in Ammoniaksalze verwandeln würden. Wahrscheinlich ist dies auch der Fall, und beim Erhitzen zerfallen diese Salze in Ammoniak und freie Säuren, welche letztere sich mit den Neutralfetten vereinigen, während das Ammoniak verdunstet. Da in allen reifen Käsen freie Fettsäuren gefunden sind, können sie als ein Merkzeichen der Käsefette angesehen werden. Es sind demnach bei der Gewinnung des Käsefettes zum Zweck der Untersuchung alle diejenigen Verfahren zu verwerfen, bei denen man die Käsemasse mit Alkalien auflöst, weil bei ihnen ein von den „freien“ Fettsäuren befreites Fett gewonnen wird.

Nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse ist die Beurtheilung der Käsefette nicht einfach. Besonders bei solchen Margarinekäsen, zu deren Bereitung Magermilch mit höherem Fettgehalt angewendet wurde, wird sie sich recht schwierig gestalten. Wie bei der Butterprüfung wird sich die Untersuchung des Margarinekäsefettes auf die Bestimmung der Reichert-Meissl'schen und der Verseifungszahl erstrecken. Wie weit diese Verfahren ihren Zweck erfüllen, sollen neue vom Verf. in Angriff genommene Reifestudien darthun. Erschwert wird die Beurtheilung der Margarinekäse noch dadurch, dass die zur Fabrikation verwendeten Fette von dem Fabrikanten verschieden gemischt werden können, sodass die für die verschiedenen Zahlen ermittelten Werthe nie dieselben sein werden.

*R. Eichloff.*

**Balland:** Zusammensetzung und Nährwerth der verschiedenen Käsesorten. Compt. rend. 1898, 127, 879—881.

## Wein.

**Karl Böttinger:** Studien über die Weinbildung (II) — Chem. Ztg. 1898, 22, 845—848. Vergl. auch diese Zeitschr. 1898, 1, 271.

Zur Untersuchung dienten die Früchte eines Weinstockes, der sich an eine Mauer anlehnte und der Sonne bis 2 Uhr hatte. Es wurden von demselben für jede Untersuchung anfangs mehr, später je 20 gleich entwickelte, sorgfältig ausgewählte Beeren entnommen. Die Beeren wurden ausgepresst, der Saft filtrirt, in Flaschen gebracht und durch Wasserverschluss dieselben abgesperrt. Der den Beeren entfließende Saft ist farblos, färbt sich aber bei der Filtration durch Einwirkung der Luft gelb bis röthlich-gelb. Da vorauszusehen war, dass der bei leichter Pressung ablaufende Saft von anderer Zusammensetzung ist als der durch Anwendung stärkeren Druckes erhaltene, wurden die Proben No. 5 und 6 daraufhin untersucht und in der That ein Unterschied gefunden. Die ungefärbt in die Flaschen gebrachten Säfte blieben ungefärbt, während die angefärbten sich tiefer färbten. Die Säfte der unreifen Trauben entwickelten unmittelbar nach der Entnahme äusserst geringe Mengen Kohlensäure, während die Säfte der reifen Trauben diese Erscheinung nicht zeigten. Diese Gasentwicklung erreicht noch am Sammelstage ihr Ende und ist unabhängig von der Einwirkung von Mikroorganismen. Die Säfte der sehr unreifen Trauben gähren nicht, sondern schimmeln, entwickeln aber trotzdem sehr geringe Mengen von Kohlensäure. Die farbigen Nachsäfte sehr unreifer Trauben sogen manchmal Luft in die Flasche ein, so dass es scheint, dass die Säfte Sauerstoff absorbiren. Die Säfte wurden von Trauben am 1., 8., 14., 20., 25. und 31. August, sowie am 6., 12. und 19. September gewonnen und beschränkte sich die Untersuchung auf die Säure und den Zucker vor und nach der Inversion. In den Säften ganz unreifer Trauben wurde mit Phenylhydrazin geprüft. Im Presssaft vom 1. August wurden mit essigsaurem Phenylhydrazin nach kurzem Kochen lange, gelbe Nadeln, untermischt mit einer amorphen Substanz erhalten. Am 20. August konnte das Phenylglukosazon rein und schön krystallisirt erhalten werden; am 14. August war es noch mit brauner Substanz vermischt. Auch im Saft vom 1. August konnte es nach Umkrystallisiren aus Methylalkohol rein erhalten werden. Das unreine Osazon vom 14. August sinterte bei 174° ein wenig, bei 187° stark und zersetzte sich bei 200° C., was bei den Abscheidungen aus den Säften vom 1. und 8. August schon bei 181—182° der Fall war. Es sind demnach die Osazone der ersten Presssäfte verunreinigt mit einer Substanz, welche Reste von Phenylhydrazin enthält und vermuthlich aus Abkömmlingen der Gerbstoffe zusammengesetzt ist. Sie verhalten sich gegen konc. Schwefelsäure wie reines Glukosazon, durchaus unähnlich dem der Glyoxylsäure, das nicht aufgefunden wurde.

Der Zucker wurde mit Fehling'scher Lösung bestimmt. Die Inversion wurde einmal mit 2 %-iger Oxalsäure, sonst mit 2 Tropfen einer 20 %-igen Salzsäure und einstündigem Erhitzen im Wasserbade des mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten Saftes ausgeführt. Hierzu führte die Erkenntniss, dass die Säure die sich namentlich in den unreifen Säften in grosser Menge vorfindenden Gerbstoffe zu in Wasser unlöslichen Substanzen verändert, die gegen Fehling's Lösung anders reagiren als ihre Mutterkörper, die sie bekanntlich leicht reduciren. So wurden aus dem unverdünnten Saft vom 1. August, der mit 2 Tropfen konc. Salzsäure invertirt wurde, im Verlaufe einer Stunde rothbraune Flocken ausgeschieden. Im Filtrate fällte Alkalihydroxyd in reichlicher Menge rothbraune Flocken. Im Saft vom 8. August, welcher ebenso behandelt

worden, aber  $1\frac{3}{4}$  Stunden erhitzt worden war, trat das Gleiche ein. Als die Flüssigkeit mit Wasser versetzt worden war, wurde sie fast farblos, färbte sich aber nach Uebersättigen mit Natronlauge dunkel, wurde trübe und liess beim Stehen dunkel-farbige, wenig charakteristische Flocken fallen. Um einen ungefähren Anhalt über die Menge der vorhandenen Gerbstoffe zu erhalten, wurde eine Probe des Saftes vom 14. August mit 2 Tropfen konc. Salzsäure in einem Reagircylinder versetzt und 1 Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt. Hierbei verdampfte etwa die Hälfte, der Rest enthielt eine reichliche Abscheidung rothbrauner Häute. In der verdünnten und filtrirten Lösung wurde der Zuckergehalt bestimmt; er betrug 35,5 g in 1 l Saft. Der mit Oxalsäure invertirte Saft ergab 38,12 g Zucker, so dass durch die Salzsäure eine Gerbstoffmenge vernichtet worden war, deren Werth gegenüber Fehling's Lösung gleich 2,6 g Dextrose im Liter war. Die erhaltenen Resultate sind folgende für 1 l:

Ver- suchs- Probe No.	Datum der Untersuchung	Ge- samt- säure (Wein- säure) g	Trauben- zucker g	Trauben- zucker nach der Inver- sion g	Zu- bzw. Abnahme des Trauben- zuckers g	Rohr- zucker g	Säure- abnahme durch Schimmel- gährung g	Zucker- ab- nahme g	Gewicht von 20 Beeren g	Press- linge in % der Beeren
1	1.8.1898 . . .	25,19	9,10	9,10	—	—	—	—	—	—
2	8.8. „ . . .	28,20	11,90	11,85	+ 2,80	—	—	—	—	—
3	14.8. „ . . .	24,71	33,35	38,125	+ 21,45	4,53	—	—	—	—
4	20.8. „ . . .	23,91	31,30	33,00	— 2,05	1,61	—	—	—	—
	25.8. „ . . .	22,03	—	—	—	—	1,88	—	—	—
	31.8. „ . . .	18,26	7,85	—	—	—	5,64	23,45	—	—
5	25.8. „ . . .	24,17	27,10	27,75	— 4,20	0,61	—	—	25,2	14,3
	4.9. „ { Vorlauf Nachlauf	19,34	23,30	—	—	—	4,827	3,80	—	—
		18,26	20,05	—	—	—	5,902	6,60	—	—
6	31.8. „ . . .	23,91	48,40	50,25	+ 21,30	1,76	—	—	29,6	12,7
	4.9. „ . . .	23,37	39,40	—	—	—	0,538	9,00	—	—
	10.9. „ . . .	18,26	16,40	—	—	—	5,642	32,00	—	—
7	6.9. „ . . .	15,04	97,70	100,30	+ 49,30	2,47	—	—	34,4	10,2
	15.9. „ . . .	12,08	11,80	—	—	—	2,964	85,90	—	—
8	12.9. „ . . .	11,28	127,02	127,79	+ 29,32	0,73	—	—	43,6	9,82

*E. List.*

**J. Laborde:** Beitrag zum Studium des im Wein enthaltenen Stickstoffes. — Annal. Inst. Pasteur 1898, 12, 517; Chem. Centralbl. 1898, II, 734.

Verf. arbeitete mit reinen Weinhefen und stellte dabei zunächst fest, dass die Menge des Ammoniaks, welche im Weine verbleibt, abhängig von der während der Gährung vorhandenen Temperatur, eine sehr schwankende sein kann, dass sie aber auch von der Natur des Mostes und der Art der Hefe abhängig ist. Die Grenzen, innerhalb deren der Gesamtstickstoff des Weines schwankt, werden aber noch durch verschiedene andere Umstände beeinflusst, welche sich namentlich auf die Ernährung der Hefe während der Gährung und auf die Dauer des Verweilens der Hefe im Wein erstrecken. — Die Mikroorganismen, welche sich während der Weingährung entwickeln, können im Allgemeinen einen doppelten Einfluss auf die Vermehrung des Ammoniakgehaltes im Weine entfalten, nämlich einmal, indem sie die Vermehrung der Hefe hemmen und deshalb die Assimilation des ursprünglich im Most vorhandenen Ammoniaks durch letztere verhindern, dann aber auch, indem sie selbst mehr oder weniger grosse Mengen Ammoniak erzeugen.

Verf. hat dann den Ammoniakgehalt in normalen und mit Fehlern behafteten Weinen ermittelt. Die Weinkrankheiten, welche sich während der Lagerung einstellen, können Schwankungen in dem einen und anderen Sinne bezüglich des Ammoniakgehaltes herbeiführen. In den sogenannten blühenden und mit Stich versehenen Weinen vermindert sich die Menge, dagegen ist sie in den umgeschlagenen Weinen vermehrt. Sehr zu variiren scheint sie in den bitteren Weinen.

Die Bestimmung des Ammoniaks in einem an flüchtiger Säure reichen und nicht bitteren Weine wird einen Anhaltspunkt dafür liefern, ob man es mit stichigem oder umgeschlagenem Weine zu thun hat, ohne dass man es nöthig hat, das Verfahren von Duclaux zur Bestimmung der flüchtigen Säuren des Weines anzuwenden. *E. List.*

**H. Becker:** Welche Konsequenzen ergiebt die Anwendung reingezüchteter Weinhefen für den chemischen Gutachter. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1898, 4, 509–529.

In einem Vortrage auf der dritten Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands in Frankfurt giebt Verf. ein Bild über das, was man durch Anwendung von Reinhefe in der Kellerwirthschaft bis zur Stunde erreicht hat. Die Vortheile, die sich ergeben, bestehen insbesondere darin, dass man durch Verwendung von Reinhefen eine bald einsetzende, gesunde Gährung und dadurch ein gut klärendes, reintoniges, sich rascher ausbauendes Gährprodukt erhält. Die Leistungen der Heferassen sind nach den verschiedenen Richtungen hin verschieden und liefern qualitativ und quantitativ verschiedene Produkte, wodurch es sich erklärt, dass die bis jetzt festgelegte Relation von Glycerin zu Alkohol nicht für alle Fälle ausreicht. So ist es gelungen, Reinhefen zu züchten, die weit weniger Glycerin bilden. In der Abhandlung, deren Studium zu empfehlen ist, werden die Erfahrungen, welche man bei Anwendung von Reinhefe gemacht hat, in folgende Sätze zusammengefasst:

1. Die seither neben der chemischen und mikroskopischen Untersuchung in Anwendung gebrachte Sinnenprüfung bei der Beurtheilung von Weinen ist für den chemischen Gutachter sehr erschwert worden.

2. Die seither von den chemischen Gutachtern in Bezug auf die chemische Zusammensetzung der Weine gezogenen Grenzen sind nicht mehr in vollem Umfange aufrecht zu erhalten. Insbesondere gilt dies von dem Alkohol im Allgemeinen und von dem früher als maassgebend angesehenen Verhältniss des Alkohols zum Glycerin.

3. Durch die Einführung reingezüchteter Weinhefen ist für die Behandlung mit geringen Mängeln behafteter, kranker oder von Krankheit bedrohter Weine eine feste, natürliche Grundlage geschaffen, welche es dem Fachmanne ermöglicht, sein Gut vor Verderben zu schützen, ohne dass er wie früher durch unsicheres Probiren Gefahr zu laufen braucht, die gesetzlichen Grenzen zu überschreiten.

4. Die Frage, ob die Anwendung der reingezüchteten Weinhefe irgendwie gesetzlich zu beanstanden sein könne, ist unbedingt zu verneinen. Im Gegentheil wird wohl auch der chemische Gutachter, obwohl ihm in mancher Hinsicht die Arbeit erschwert wird, es mit Freuden begrüßen, wenn dem im Erfolg so vielfach bedrohten Winzer und Weinhändler ein natürliches Mittel geboten wird, um mit verhältnissmässig geringen Kosten die durch jahrelanges, fleissiges und mühevoll arbeiten dem Boden abgerungene Ausbeute in der Qualität zu verbessern und vor nachträglichem Verderben zu schützen.

*E. List.*

**Th. Kosutany:** Ueber den Tokayer Wein. — Chem. Ztg. 1898, **22**, 794—795.

Verf. widerspricht einigen Ausführungen über Tokayer Wein in dem Berichte des Referenten über die „Fortschritte auf dem Gebiete des Weines und der Nahrungsmittel“ (Chem. Ztg. 1898, **22**, 504). Verf. weist zunächst die Behauptung zurück, dass Máslás ein petiotisirter Wein sei. Zur Bereitung des Máslás wird vielmehr das syrupdicke Geläger (Trub-Hefe) des Tokayer Weines genommen, dasselbe aber nicht mit verzuckertem Wasser, sondern mit gewöhnlichem Tokayer Weine (Vinum ordinarium der Alten) übergossen und nach erfolgter Klärung abgezogen, wonach die Hefe gepresst wird, wie dies auch in Babó's Kellerwirthschaft (3. Aufl. S. 892) richtig beschrieben ist. Aus den Trestern des Ausbruchweines wird, wenn dieselben wieder mit Most oder gewöhnlichem neuen Weine übergossen 6—8 Stunden gestanden haben, durch Pressen das sogenannte „Forditas“ erzeugt, was manchmal fälschlich auch Máslás genannt wird. Wasser kommt aber bei der Bereitung der Tokayer Weinsorten überhaupt nicht in Anwendung. Endlich wird „Szamarodni“ dadurch hergestellt, dass die edelfaulen und eingeschrumpften Cibebe nicht ausgelesen werden, sondern die natürliche Traube, so wie sie gewachsen ist, also sammt Cibebe und vollen Beeren, verarbeitet wird. Nach dem ungarischen Weingesetze vom Jahre 1893, § 3, ist es verboten, aus ausländischen Rosinen hergestellte Weine unter dem Namen „Tokayer“, „Hegyallyaer“ oder „Szamarodner“ in den Verkehr zu bringen. Bei der Darstellung des Tokayer Weines ist weiterhin irgend ein Zuckerzusatz strengstens verboten. Ferner weist Verf. darauf hin, dass die ungarische Benennung „Asszu szölő“ nicht den Trockenbeeren oder Rosinen entspricht. Die griechischen Rosinen sind an der Sonne getrocknete, einfach eingeschrumpfte Weinbeeren, dagegen werden die Tokayer Beeren bis zur Lese am Stocke belassen, sind zum grössten Theile geplatzt und edelfaul; sie lassen, über einander geschichtet, eine äusserst süsse, syrupdicke Flüssigkeit langsam abtropfen, welche als Tokayer Essenz nach 10—20 Jahren nur 4—8% Alkohol, dabei aber 20—50% Extrakt enthält. Griechische Rosinen werden bekanntlich in Fässer verpackt, vertragen den Transport sehr gut und geben gar keine Flüssigkeit ab.

*E. List.*

**W. Seifert:** Ueber das Verschwinden der Salpetersäure in Weinen, welchen nitrathaltiges Wasser zugesetzt wurde. — Oesterr. Chem. Ztg. 1898, **1**, 285—287.

1886 hat J. Herz mitgetheilt, dass in Weinen, welche einen Zusatz von nitrathaltigem Wasser erhalten hatten, nach längerem Lagern keine Salpetersäure mehr nachweisbar war; Borgmann hat 1888 die Beobachtung gemacht, dass in einem Weine, welcher deutlich Salpetersäure enthielt, dieselbe nach einiger Zeit verschwunden war. Da sich auf dem Weine eine Kahmhaut entwickelt hatte, vermuthete Borgmann, dass entweder der Kahmpilz oder in der Kahmhaut verborgene Bakterien die Salpetersäure zum Verschwinden gebracht haben. T. Leone will beobachtet haben, dass Salpetersäure auch in solchen Weinen nicht mehr erkennbar ist, wenn das nitrathaltige Wasser vor der Gährung dem Moste zugesetzt wurde; die Salpetersäure ist aber stets nachweisbar, wenn dieselbe nach beendeter Gährung zugesetzt worden ist.

Um die Frage zu entscheiden, ob durch die alkoholische Gährung im Traubenmoste, d. h. durch die Thätigkeit der Hefe die Salpetersäure wirklich zum Verschwinden gebracht wird, oder ob das Verschwinden derselben hauptsächlich auf die Thätigkeit von Mikroorganismen zurückzuführen ist und welche Organismen dies sind, hat Seifert 6 Kolben mit je 250 ccm Most gefüllt und denselben wachsende Mengen

von nitrathaltigem Wasser zugesetzt, so dass No. 1: 5%, 2: 10%, 3: 20%, 4: 30%, 5: 40%, und 6: 50% Wasser erhielt, das im Liter 80 mg Salpetersäure ( $N_2O_5$ ) enthielt. Durch Zusatz von Zucker wurde gleiche Konzentration hergestellt, die Proben wurden sterilisirt und dann mit gleichen Mengen einer Reihefe (Klosterneuburger, Rasse 29) versetzt und vergohren. Die Gärung war in 24 Tagen beendet. Nach vollständiger Klärung des Weines wurde auf Salpetersäure geprüft und gefunden, dass in allen Proben die ursprüngliche Menge Salpetersäure unverändert geblieben ist. Damit ist der Beweis erbracht, dass weder die Hefe, noch die bei der alkoholischen Gärung eintretenden Vorgänge das Verschwinden der Salpetersäure veranlassen.

Um zu entscheiden, ob andere Organismen an dem Verschwinden Theil nehmen, wurde eine Anzahl Kölbchen mit je 100 ccm Weisswein gefüllt und jedem 3 ccm einer Kaliumnitratlösung zugesetzt, die im Liter 1 g Salpetersäure ( $N_2O_5$ ) enthielt. Von diesen Kölbchen wurden je 3 mit zwei verschiedenen Kahmpilzen, weitere 3 mit Reinkulturen von zwei verschiedenen Essigsäurebakterien inficirt. Die Kölbchen mit den Kahmpilzen wurden bei 25°, jene mit Essigsäurebakterien bei 32° C. aufgestellt. Die beiden Kahmpilze, *Mycoderma vini* I und II, waren verschieden; *Myc.* I bildete auf Wein eine grau-weiße, dicke, stark runzelige Decke; *Myc.* II eine glatte, zartere, zerknitterte Seidenpapier ähnliche, rein weiße Decke. Die Essigsäurebakterien gehörten zu jener grossen Gruppe, die mit Jod keine Blaufärbung geben; die eine bildet eine der Kahmhaut ähnliche, trocken aussehende Decke, die starke Säuerung im Wein hervorruft, während die andere eine mehr schleimige Decke bildet, die an den Gefässwandungen hinaufkriecht; sie ist weniger säurebildend. Bei den Kahmpilzen war am fünften Tage in allen Kölbchen eine starke Kahmhaut vorhanden; es wurde je eines der Kölbchen geöffnet und auf Salpetersäure geprüft; nach 18 und 21 Tagen wiederum. In allen Kölbchen war die Salpetersäure ebenso deutlich nachweisbar, wie vor der Einwirkung des Kahmpilzes.

Anders verhielten sich die Essigsäurebakterien. Am fünften Tage hatten alle Kölbchen eine dichte Decke. Es wurde je ein Kölbchen geöffnet, dessen Inhalt stark nach Essigsäure roch, und auf Salpetersäure geprüft. Es zeigte sich, dass alle Salpetersäure verschwunden war. Auch in den übrigen Kölbchen zeigte sich, dass die Essigsäurebakterien die Salpetersäure vollständig zum Verschwinden gebracht hatten. Daraus ergibt sich, dass weder durch die Gährthätigkeit der Hefe im Traubenmoste, noch durch die Einwirkung des Kahmpilzes auf den Wein Nitrate aufgebraucht oder verändert werden, sondern dass zunächst die Essigsäurebakterien als die Ursache dieser Erscheinung anzusehen sind. Möglich ist es, dass auch andere Bakterien ähnliche Wirkungen hervorbringen. Die Frage, in welchem Entwicklungsstadium des Weins sich der Verbrauch der Salpetersäure vollzieht, kann dahin beantwortet werden, dass dieselbe nicht statthat, solange die Pilzdecke den Wein bedeckt, dass sie aber schnell verläuft, wenn die Decke sich zu Boden gesenkt hat, ohne dass damit eine bemerkenswerthe Vermehrung der Bakterien statthat.

E. List.

**Alfred Koch:** Ueber die säureverzehrenden Organismen des Weines. — Weinbau u. Weinhandel 1898, 16, 236 und 243–245.

Verfasser macht in einer grösseren Arbeit darauf aufmerksam, dass ein oft beträchtlicher Theil der Säure des Mostes während des Ausbaues des Weines verschwindet und dass diese Säureabnahme nach Jahrgang, Lage etc. ganz verschieden gross ist. So kann es kommen, dass selbst so grosse Verschiedenheiten im Säuregehalte der Moste derselben Lage, wie sie die Jahrgänge 1895 und 1896 gezeitigt

haben, sich während der Entwicklung der Weine fast völlig ausgleichen, was Verf. an einem Oppenheimer Weine aus österreichischer Trauben beweist. Die Frage, woher diese Säureabnahme komme, wurde zuerst von Kulisch beantwortet, der zeigte, dass die Hefen Säuren im Weine zum Verschwinden bringen können, eine Erfahrung, die nachher von Wortmann und Müller-Thurgau bestätigt wurde. Es lag nahe, zu untersuchen, ob in dem von Koch verwendeten Versuchsmoste die starke Säureabnahme durch Hefe allein bewirkt werde. Die angestellten Versuche, bei denen ein nicht sterilisierter Most von 12,7 ‰ Säure und 68° Mostgewicht diente, welcher theils mit Wasser und Zucker, theils nur mit Wasser, theils nur mit Zucker versetzt war, aber immer so, dass der Säuregehalt auf 10 ‰ herabgedrückt und durch Zucker das Mostgewicht auf 90° erhöht worden war, ergaben folgende Resultate: Der mit Wasser und Zucker und der nur mit Zucker versetzte Most zeigten eine langsamere Säureabnahme, wie der in Naturzustande vergohrene oder nur mit Wasser versetzte Most. Die Unterschiede, die im Säuregehalte anfangs December stark hervortraten, hatten sich Mitte April des folgenden Jahres ziemlich ausgeglichen. Hiernach ist der Zucker und nicht das Wasser an diesem abweichenden Verhalten dieser verbesserten Moste schuld, und die Erscheinung dürfte darauf zurückzuführen sein, dass durch den höheren Alkoholgehalt der gezuckerten Moste die säureverzehrenden Organismen in ihrer Thätigkeit gehindert werden. Versuche über die Säureabnahme in sterilisiertem Moste mit 10,5 ‰ Zucker und 16,5 ‰ Säure, der mit der Rheinhefe „Nierstein-Fuchsloch“ vergohren war, ergaben, dass die Säureabnahme in diesen Versuchen durch Wasserzusatz, gleichgiltig ob ausserdem der Zuckergehalt wieder ergänzt wurde oder nicht, wesentlich herabgedrückt wurde, dass ferner die angewandten verschiedenen Grade der Zuckering den Grad der Säureabnahme ebensowenig klar beeinflusst haben, wie eine gleichsinnige Erhöhung des Alkoholgehaltes des Weines durch Alkoholzusatz zum gährenden Most. Hervorzuheben ist, dass der ohne Hefe belassene Most, der mit 10 g pro 100 ccm Alkohol versetzt worden war, ebensoviel Säure verlor, wie der entsprechend stark gezuckerte und vergohrene Most. Die veröffentlichten Tabellen der Versuchsreihen zeigen, dass nicht die Hefe allein die Ursache des grossen Säureverlustes gewesen sein kann, sondern dass nur ein mässiger Säureverlust eintritt, wenn nur Hefe auf den Wein einwirkt. Wirkt dagegen Hefe bei freiem Luftzutritt auf Most ein, so wird weit mehr Säure verbraucht, sodass, wenn Hefe auf unsterilisierten, also noch mit sonstigen niederen Organismen behafteten Most einwirkt, weit mehr Säure verschwindet, als wenn Hefe allein auf sterilisierten Most einwirkt. Unter diesen Organismen sind vor Allem der Kahmpilze als säureverbrauchend bekannt. Verfasser hat die Annahme bestätigt gefunden, dass wie bei Bakterien und Hefen auch unter den Kahmpilzen verschiedene Formen vorhanden sind, die bei grosser äusserer Aehnlichkeit der Gestalt wesentlich verschiedene physiologische Eigenschaften besitzen. Von vier Kahmformen wurde je eine in eine Nährlösung von Fleischextrakt, Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure gebracht und das Verhalten studirt. Sie verhielten sich dabei höchst verschieden, selbst als der Fleischextrakt durch konc. Most ersetzt worden war. Weinsäure und Citronensäure wurden von allen vier Kahmarten kaum angegriffen, Aepfelsäure dagegen sehr rasch verbraucht. Die Empfindlichkeit gegen Alkohol ist erheblich geringer, wenn sie statt auf Most mit Alkohol auf Wein ausgesät wurden. Während eine Kahmart schon auf einem Moste mit 6 g Alkohol nicht mehr wuchs, hat eine andere Kahmart in 10 Wochen aus 300 ccm Wein von 7 g Alkohol in 100 ccm den Alkohol völlig zum Verschwinden gebracht. Es giebt also verschiedene Kahmrassen,

die in Bezug auf Säureverbrauch, Alkoholresistenz und Alkoholverbrauch unterscheidbar sind, von denen manche auf Wein auch Säure produciren, manche erhebliche Mengen flüchtiger Säuren bilden. Die Aepfelsäure wird von den Kahmpilzen am raschesten angegriffen. Die Untersuchung der Frage, ob die stark säureverzehrende Kahlform, wenn sie zusammen mit Hefe in Most ausgesät wird, ihre säureverzehrende Thätigkeit entfalten kann, auch wenn unter dem Schutz der Gährungskohlensäure und bei beschränktem Luftzutritte die Bildung einer Kahldecke nicht möglich ist, ergiebt, dass der Kahl in diesem Falle keine Säureabnahme verursacht. Die Versuche wurden mit sterilisirtem 96-cr Moste mit 16‰ Säure in Gährflaschen mit Schwefelsäureverschluss mit der gleichen Anzahl Kahlzellen und Reinhefe „Nierstein-Fuchsloch“ angestellt; sie ergaben, dass im Anfang der Kahl die Oberhand hatte und eine Decke bildete, bis die Hefe kräftig zu arbeiten anfang und die Decke zerstörte. Später entstand in einigen Versuchen wieder eine Kahldecke; die Kahmpilze waren also von der Hefe nicht zerstört worden. Versuche, welche mit Salicylsäure gemacht wurden, denen Kontrollversuche ohne Salicylsäure gegenübergestellt wurden, ergaben, dass der Bodensatz des ohne Salicylsäure gelassenen Kontrollversuches massenhaft Bakterien enthielt, während die übrigen Versuche einen von Bakterien fast freien Hefeboden zeigten. Dabei wird die Gährthätigkeit der Hefe bei einer Gabe von 5 g Salicylsäure auf das Hektoliter nur wenig gehemmt, während die Bakterien zurückgedrängt werden. Dadurch könnte man im Weine die Thätigkeit der Bakterien niederhalten, ohne die Gährthätigkeit der Hefe aufzuhalten, und gleichzeitig wird dadurch das Verschwinden der Säure im Weine wesentlich eingeschränkt.

*E. List.*

**W. Seifert:** Ueber die Einwirkung einiger antiseptisch wirkenden Stoffe auf verschiedene Mikroorganismen des Weines. — Oesterr. Chem. Ztg. 1898, 1, 381—383 und 413—415.

Martinotti hat gefunden, dass 8 bis 10 g Fluorammon in einem Hektoliter süßen Muskatellermostes die Gährung aufhob und dass 15 bis 30 g des Salzes jede Gährung verhindern, während 5 bis 10 g hinreichen, jede Krankheit des Weines zu verhüten.

Verf. hat nun untersucht, wie sich verschiedene Weinhefen gegenüber Fluorammon im Traubenmoste bei schwächerer Aussaat verhalten. Er fand, dass bereits 1 g im Hektoliter die Gährung merklich verzögerte, während 5 g den Eintritt der Gährung um 5 Tage, 8 g bei einer Tokayer Hefe um 10, bei der Klosterneuburger Hefe um 14 Tage hinausschob und 10 g bei letzterer Hefe die Gährung vollständig, bei Tokayer Hefe auf 5 Wochen verhinderten. Letztere Hefe wurde erst bei Gaben von 20 g leblos. Grössere Hefenmengen, welche bei einem zweiten Versuche benutzt worden waren, verhielten sich im Allgemeinen ähnlich, nur wurde gefunden, dass mit der Stärke der Aussaat auch die Widerstandsfähigkeit der Hefe gegen Fluorammon wächst.

Die Menge Fluorammon, welche hinreichend war, um einen in voller Gährung befindlichen Most stumm zu machen, wurde so ermittelt, dass Kolben mit 10, 20, 30 und 100 g Fluorammon, auf 100 l berechnet, beschickt wurden. In allen Kolben wurde die lebhaft Gährung sofort sistirt; nur bei dem mit Klosterneuburger Hefe beschickten Kolben, der mit 10 g des Salzes (auf 100 l) versetzt war, trat nach 3 Monaten wieder schwache, träge verlaufende Gährung ein. Weitere Versuche ergaben, dass bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkohol die gährungshemmende Wirkung bedeutend erhöht wird. Die Versuche zeigten, dass die Gährung im Traubenmoste durch 10 g Fluorammon nicht in allen Fällen mit Sicherheit unterdrückt wird, dass hingegen selbst bei An-



wesenheit grösserer Hefenmengen 20 g des Salzes genügen, um die alkoholische Gährung zu verhindern oder aufzugeben.

Die Gegenwart freier Säuren wirkt so, dass die gährungswidrige Eigenschaft des Fluorammons in hohem Grade verstärkt wird, woraus der Schluss gezogen werden kann, dass die auffallend energische Wirkung des Salzes im Traubensaft auf die gleichzeitige Anwesenheit der verschiedenen organischen Säuren zurückzuführen ist.

Die Kahlkrankheit konnte in einem Wein mit 5% Alkohol bei einem Fluorammongehalt von 4:100 000 bei 23—25° C. verzögert, bei 5:100 000 verhütet werden.

Essigsäurebakterien erwiesen sich als viel widerstandsfähiger, so dass erst bei 150 und 300:100 000 nach zwei Monaten keine Vermehrung der Essigsäurebakterien wahrnehmbar war. Merkwürdigerweise enthielt auch der Inhalt der Kölbchen, die mit weniger Fluorammon beschickt worden waren, keine Essigsäure. Daraus folgt, dass Essigsäurebakterien sehr grosse Fluormengen zu ertragen im Stande sind, und zwar weit grössere als der Kahmpilz und die Hefe.

Die Wirkung des Formaldehydes auf gährenden Most ist viel schwächer. 25:100 000 verzögerte die Gährung um einige Tage, erst 50:100 000 hob sie auf. Der Kahmpilz konnte erst bei 25:100 000 an der Entwicklung gehindert werden. Viel empfindlicher war der Essigsäurepilz: bei 3:100 000 bildete sich erst nach 4 Wochen eine Bakteriendecke; ein Verhältniss von 5:100 000 erwies sich dem Wachsthum der Essigsäurebakterien als absolut hinderlich.

*E. List.*

**K. Portele:** Ueber einige fluorhaltige Weinkonservierungsmittel. — Tirol. landw. Blätter 1898, 17, 217.

Verf. macht die sehr wichtige Mittheilung, dass neuerdings Fabrikate zur Konservirung von Weinen und Mosten empfohlen werden, die „bei vorschriftsmässiger Anwendung unschädlich sind“. Sie haben den Namen „Suffurin“, „Antifermentin A und B“. Die beiden ersteren sollen in Mengen von 15 bis 20 g auf den hl Wein, letzteres (Antifermentin B) soll zum Reinigen der Fässer als 1%-ige Lösung benutzt werden.

Wie nothwendig es ist, vor diesen neuen Mitteln mit allem Nachdrucke zu warnen, zeigt das Ergebniss der Untersuchung derselben. Es enthält

	Suffurin	Antifermentin	
		A.	B.
Kaliumoxyd . . . . .	25,93%	26,82%	52,04%
Natriumoxyd . . . . .	11,75 -	12,32 -	3,45 -
Ammoniak . . . . .	6,12 -	4,65 -	0,19 -
Schwefelsäure . . . . .	24,45 -	23,89 -	—
Fluorwasserstoff . . . . .	21,58 -	20,33 -	49,13 -
Chlor . . . . .	Spur	Spur	0,12 -

sodass die beiden ersteren Mittel bestehen aus

	Sulfurin	Antifermentin A
Monokaliumsulfat . . . . .	41,56%	40,60%
Fluorkalium . . . . .	15,73 -	15,80 -
Fluornatrium . . . . .	15,98 -	16,68 -
Fluorammonium . . . . .	12,61 -	9,58 -
Fluorwasserstoff . . . . .	1,68 -	1,66 -
Wasser u. Verunreinigungen . .	12,44 -	16,48 -

Unter letzteren sind Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, Kieselsäure und Blei qualitativ ermittelt worden.

*E. List.*

**E. Kayser und G. Barba:** Studien über einige kranke Weine. — *Annal. science agron.* 1898 [2], 4, I, 25—39.

Verfasser haben bei einer Serie von 6 Weinen, welche aus 5 kranken 1893-er Rothweinen von Gard und einem kranken 1895-er Weine bestand, chemisch und mikroskopisch die Veränderungen studirt, welche dieselben bei längerem Stehen erlitten haben. Es wurden Alkohol, Glycerin, Weinstein, Gesamtsäure, fixe und flüchtige Säuren besonders berücksichtigt. Letztere im Hinblick auf die Arbeiten von Duclaux, welchem die Menge und Art der verschiedenen Säuren zur Unterscheidung kranker Weine dient, und von Gayon, der gezeigt hat, dass die Menge der flüchtigen Säuren in den gesunden Weinen nicht mehr als 1 g im Liter betragen soll.

Die Säuren, mit denen man es zu thun hat, sind Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure. Die Buttersäure geht bei der Destillation zuerst über und ist am Geruche kenntlich; die Ameisensäure geht erst mit den letzten Antheilen über und ist an ihrem Verhalten gegen Silbernitrat kenntlich; die Propionsäure ist am schwersten zu erkennen; die gefundenen Zahlen sind fast genau dem Mittel von Essigsäure und Buttersäure entsprechend. In zweifelhaften Fällen theilt man die Fraktion und bestimmt die Säuren in zwei getrennten Hälften.

Probe I. 110 ccm des mit  $\frac{1}{10}$  seines Volumens an Wasser versetzten Weines wurden destillirt und die ersten 50 ccm getrennt aufgefangen. In ihnen findet sich vorzüglich die Propionsäure; der Destillationsrückstand wurde wieder fraktionirt, er enthielt besonders die Ameisensäure; die Gesamtsäure wurde als Schwefelsäure, die flüchtige Säure als Essigsäure berechnet. Der Wein enthielt Alkohol 8,3 g, Glycerin 0,215 g, Weinstein Spuren, Gesamtsäure 0,536 g, fixe Säuren 0,2584 g, flüchtige Säuren 0,343 g. Die Farbe war braun, Geruch und Geschmack waren fade und sauer. Unter dem Mikroskope zeigten sich ziemlich grosse Stäbchen von Rosenkranzform und gegliederte dünne Stäbchen. Der Alkoholgehalt war gering, Gesamtsäure (hauptsächlich durch die flüchtige Säure) hoch. Wird die Propionsäure = p, Essigsäure = a, Ameisensäure = f gesetzt, so war das Verhältniss derselben in den drei Destillaten wie 1 p : 3 a; 1 p : 1,2 a und 1 f : 2 a. Im zweiten Destillate ist die Propionsäure, im dritten Destillate die Ameisensäure stärker vertreten.

Probe II enthielt Alkohol 6,70 g, Glycerin 0,232 g; Weinstein Spuren; Gesamtsäure 0,4515 g; fixe Säure 0,1309 g; flüchtige Säure 0,4100 g. Farbe war braun, Aussehen trüb, Geruch angenehm, Geschmack fade und sauer. Er enthielt kurze Bacillen in Rosenkranzform, einige dünner und länger. Die Propionsäure wurde weniger, Ameisensäure mehr gefunden und zwar 1 p : 5 a; 1 p : 2 a und 1 f : 1 a.

Probe III hatte Madeirafarbe, reichlich Bodensatz von Farbstoff, saueren Geruch, und saueren und mäuseartigen Geschmack. Er enthielt kugelförmige Hefe und Stäbchen. Der Alkoholgehalt war grösser, ebenso Glycerin und Säure. Er enthielt nämlich Alkohol 8,80 g, Glycerin 0,364 g; Weinstein Spuren; Gesamtsäure (mit Lackmus titirt) 0,946 g; fixe Säure 0,0995 g; flüchtige Säure 1,0450 g. Sein Destillat ergab das Verhältniss 1 p : 7,5 a; 1 p : 5 a und 1 f : 1 a. Die absolute Menge der Essigsäure betrug 6,36 g, die der Propionsäure 0,63 g und die der Ameisensäure 2,60 g im Liter Wein. Khoudabachian hat gezeigt, dass Rosinenweine grössere Mengen Ameisensäure enthalten; wir sehen, dass dies auch bei kranken Weinen der Fall ist.

Probe IV enthielt Alkohol 8,90 g, Glycerin 0,17 g, Weinstein Spuren, Gesamtsäure 0,7104 g; fixe Säure 0,3249 g; flüchtige Säure 0,476 g. Die Farbe war goldgelb, Geruch und Geschmack waren ausgeprägt mäuseartig; die mikroskopische Prüfung

zeigte eckige Fäden, einige von Rosenkranzform mit starker Farbstoffeinlagerung in der Mitte. Die flüchtigen Säuren zeigten das Verhältniss 1 p : 5 a; 1 p : 3 a und 1 f : 2 a. Bei allen 4 Weinen ist der Weinstein durch Fermente zerstört worden.

Probe V hatte 8 Wochen offen gestanden bei 10–18° C. Der Wein war gut im Geschmack, frei von Kahl und Essigsäurepilz. Er hatte lebhaft rothe Farbe (bei der zweiten Probe Madeirafarbe). Unter dem Mikroskope fanden sich Kulturen fast reiner, mehr oder weniger gebogener, sehr dünner, am einen Ende etwas aufgetriebener Bacillen. Der höhere Alkohol- und Glyceringehalt machte den Wein etwas widerstandsfähiger.

Er enthielt Alkohol 11,70 g, Glycerin 0,474 g; Weinstein 0,2387 g (nach 8 Monaten 0,045 g); Gesamtsäure 0,6794 g (0,6700 g); fixe Säure 0,3252 g (0,3727 g); flüchtige Säure 0,440 g (0,367 g). Die flüchtigen Säuren der ersten Analyse ergaben 1 f : 2,5 a; 1 p : 7,5 a und 2,4 a : 1 f (nach 8 Monaten 1 p : 10 a).

In den fixen Säuren wurden Milch- und Tartronsäure nachgewiesen.

Probe VI. Jaquez Wein von 1895, der nicht krank war. Unter dem Mikroskope fanden sich Fasern mit zahlreichen Körnern. Die flüchtigen Säuren sind sehr hoch, reich an Essigsäure, Spuren von Propion- und Essigsäure. Der Wein enthielt Alkohol 10,5 g, Weinstein 0,208 g, Gesamtsäure 1,0196 g, fixe Säure 0,3297 g, flüchtige Säure 0,932 g.

In den ersten 5 Weinen finden wir auf 1 g fixe Säure 1,0; 2,9; 8,6; 1,2; 1,0 (0,8) g flüchtige Säuren, während Duclaux in den Weinen von Arbois und aus der Auvergne 0,3 und 0,5 g für schwach verdorbene Weine fand. Es war den Verfassern nicht möglich, die Organismen zu kultiviren, die unter den gegebenen Verhältnissen so verschiedene Wirkungen hervorgebracht haben. *E. List.*

**M. Barth:** Ueber das Laugigwerden (Braun- und Trübwerden) des Weines. — Weinbau u. Weinhandel 1898, 16, 212.

Weine, welche aus fauligen Trauben gekeltert werden, werden bei Luftzutritt krankhaft verändert, indem sie von der Oberfläche her dunkler werden, dann ihre durchsichtige Beschaffenheit einbüßen und zuletzt an der Oberfläche farbenschillernde Häutchen ausscheiden, die völlig unlöslich sind. Die Krankheit lässt sich vermeiden, wenn man bei der Lese die faulen Trauben entfernt und während des letzten Theiles der Gährung den Luftzutritt verhindert. Ist der Wein bereits krank, so schlägt man durch eine kräftige Hausenblasenschönung die braune Trübung nieder. Rothweine verlieren beim Laugigwerden viel von ihrer Farbe. Sie werden mit Eiweisslösung geschönt und in ein schwach geschwefeltes Fass abgezogen. *E. List.*

**C. Durand:** Nachweis der Stichigkeit der Weine. — Annal. chim. anal. 1898, 3, 368–369.

Weine, welche hell und klar sind, können doch die Neigung, sauer zu werden, zeigen. Um zu erkennen, ob dies der Fall ist, empfiehlt Verfasser eine Probe des Weines in einen Erlenmeyer-Kolben zu geben, die Luft auszusaugen, das Gefäß mit einem Baumwollpfropf fest zu schliessen und 4 Tage bei 25–28° C. in einem Brutofen stehen zu lassen. Wenn der Wein krank war, zeigt sich nach dieser Zeit der Geruch nach Essigsäure und sogar ein leichter Pilzschleier. Weine, die diese Veränderung zeigen, sind nicht haltbar. *E. List.*

**E. Sellier und A. Vivien:** Bestimmung der Gesamtsäuren im Weine. — Annal. chim. analyt. 1898, 3, 304–307.

Verff. erwähnen in der Einleitung die Methoden von Pasteur, Girard und Dupré, Halphen und Jean und heben die Fehlerquellen hervor, die insbesondere durch die Gegenwart der Farbstoffe bedingt werden.

Bruhns hat ein Verfahren vorgeschlagen, das leicht und rasch ausführbar ist, indem man mit einer 30%-igen Lösung von Bleiacetat entfärbt und das überschüssige Blei des Filtrates mit einer gesättigten Lösung von Natriumsulfat ausfällt. Wenn die Bleiacetatlösung nicht vollkommen neutral ist, muss man deren Acidität ermitteln, indem man 100 ccm Wasser mit 10 ccm der Acetatlösung versetzt, hiervon 50 ccm nimmt, mit 5 ccm Natriumsulfatlösung versetzt, filtrirt, 25 ccm des Filtrates mit 5 Tropfen einer alkoholischen, neutralen Phenolphthaleinlösung (1:30) versetzt und bis zur bleibenden Färbung mit  $\frac{1}{10}$  N.-Natronlauge titirt. Der erhaltene Werth ist bei den Titrationen in Rechnung zu bringen.

Bei der Titration des Weines versetzt man 100 ccm mit 10 ccm Bleiacetatlösung, schüttelt um und filtrirt. Enthält der Wein noch Kohlensäure, so ist dieselbe durch Schütteln oder im Vakuum vorher zu entfernen. 50 ccm des hellen Filtrates werden mit 5 ccm Natriumsulfatlösung versetzt, gut gemischt und filtrirt. 25 ccm des nur schwach gefärbten Filtrates giebt man in eine geräumige Krystallisirschale, giebt 5 Tropfen Phenolphthaleinlösung zu und titirt, bis der Weinfarbstoff in Grün umgeschlagen ist. Diesen Punkt notirt man und fährt mit dem Laugenzusatz fort bis zur bleibenden Rosafärbung. Zieht man den Verbrauch an Lauge des zuerst mit Bleiacetat angestellten blinden Versuches ab und multiplicirt die Differenz mit 48,4, so erhält man den Verbrauch an  $\frac{1}{10}$  N.-Lauge für 1 l Wein. Die Differenz im Verbräuche an Lauge bis zum Umschlagen der Farbe in Grün und in Roth soll eine Funktion des vorhandenen Weinfarbstoffes sein. Vergleichende Versuche nach der Tüpfelmethode mit Lackmus, der direkten Titration mit Verwendung von Phenolphthalein und dem geschilderten Verfahren weisen wenig befriedigende Uebereinstimmung auf.

So fanden die Verff. folgende Säuremengen (auf Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , berechnet) in g im Liter:

Bezeichnung des Weines	Direkt titirt bis zum Grün	Tüpfel- Methode	Direkttitirt mit Phenol- phthalein	Nach dem oben beschriebenen Verfahren	
				bis Grün	bis Roth
Montagne 1895 . . . . .	4,54	5,11	5,19	4,95	5,15
St. Loubés 1893 . . . . .	5,25	5,72	5,63	5,59	5,76
Gironde 1894 . . . . .	4,35	4,70	4,75	4,53	4,91
Bourgogne 1890 . . . . .	5,64	5,70	6,07	5,98	6,13
Midi 1896 . . . . .	5,25	5,46	5,53	5,39	5,76
Fronsac 1893 . . . . .	4,35	4,50	4,60	4,46	4,65
Bordeaux St. Laurent 1896 . . . .	4,29	4,41	4,51	4,37	4,65
1874 . . . .	4,17	4,33	4,36	4,31	4,66
Bordeaux 1893 . . . . .	4,19	4,39	4,51	4,37	4,69
Mâcon 1895 . . . . .	4,84	4,94	5,04	4,88	5,35
Aude 1896 . . . . .	4,78	4,94	5,19	4,88	5,37
Roussillon 1897 (reich an Farbstoff) . .	3,80	4,58	4,62	4,49	4,70

E. List.

**A. Cellerin:** Bestimmung des Weinextraktes. — Rev. intern. fals. 1898, 11, 126; Chem. Centrbl. 1898, II, 611.

Der Apparat ähnelt dem, den Duclaux für die Bestimmung der Milchtrocken- substanz angegeben hat. Der engere Schenkel eines U-Rohres ist mit einem Liebig- schen Kugelapparate verbunden, der Schwefelsäure enthält; der weitere enthält ein Stück Schwamm. Das U-Rohr taucht in ein Wasserbad und wird von einem Luftstrom

durchstrichen. Der Schwamm wird vorher gewaschen und mit dem Apparate getrocknet. Alsdann führt man 10 ccm Wein ein, komprimirt den Schwamm mit einem Glasstabe, damit er allen Wein einsaugt, zieht ihn dann mit einem umgebogenen Platindrahte wieder auseinander und trocknet  $7\frac{1}{2}$  Stunden lang im Wasserbade bei  $80^{\circ}$  unter Durchleiten von trockner Luft. Das Verfahren vermeidet jeden Verlust an Glycerin, wie der Verf. durch besondere Versuche festgestellt hat. Aus Beleganalysen ergibt sich, dass das Verfahren nahezu übereinstimmende Werthe giebt mit dem Verfahren der Extraktbestimmung im Vakuum, das  $3\frac{1}{2}$  Tage in Anspruch nimmt.

*E. List.*

**Joh. Schäfer:** Nochmals zur Analyse weinsäurehaltigen Rohmaterials.  
— Chem. Ztg. 1898, 22, 404.

Verfasser wendet sich gegen die Veröffentlichungen von Möslinger und Eckstein (diese Zeitschrift 1898, 1, 576). Er vertheidigt seine erste Arbeit, indem er nachweist, dass er keineswegs eine Kritik an der Methode Goldenberg üben wollte, sondern dass er den Weinsäurefabrikanten zeigen wollte, welche Schädigungen sie erfahren durch die Abweichungen von der ursprünglichen Vorschrift der Methode Goldenberg, die sich im Verlaufe der Zeit in die Analyse eingeschlichen haben.

*E. List.*

**Chem. Fabrik vorm. Goldenberg, Geromont & Co.:** Zur Analyse weinsäurehaltiger Rohmaterialien. — Zeitschr. anal. Chem. 1898, 37, 382—384.

In Folge des Streites Möslinger—Schäfer ist die Methode noch genauer präcisirt bzw. abgeändert worden. Die Arbeitsweise für Weinhefen ist nunmehr folgende: 6 g fein gemahlene und gepulverte Hefe werden mit 9 ccm verdünnter Salzsäure vom spec. Gew. 1,1 bei Zimmertemperatur gleichmässig angerührt und eine Stunde unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und lässt wiederum unter zeitweiligem Umrühren eine weitere Stunde stehen. Die Masse wird dann mit destillirtem Wasser in ein 100 ccm fassendes Messkölbchen gespült. Nach dem Auffüllen und tüchtigem Umschütteln filtrirt man durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäss und misst sofort von dem Filtrate 50 ccm in ein Becherglas ab.

Die abgemessenen 50 ccm werden, wie früher angegeben, mit 18 ccm 2%-iger Kaliumkarbonatlösung gekocht und nach 10 Minuten langem Sieden filtrirt. Nach vollständigem Auswaschen des Niederschlages wird die alkalische Flüssigkeit in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis auf etwa 15 ccm eingedampft und heiss mit 3 ccm Eisessig versetzt. Nach 5 Minuten langem Rühren kann man die Analyse entweder sogleich fortsetzen, oder auch einige Zeit, eventuell bis zum nächsten Tage, stehen lassen. Diese letztere Maassregel, das Stehenlassen, dürfte jedoch dann zu vermeiden sein, wenn besonders unreine Weinhefen zur Untersuchung vorliegen und sich hierbei schleimige Ausscheidungen bilden, welche auch nach längerem Auswaschen leicht Essigsäure zurückhalten.

Man giebt alsdann 100 ccm Alkohol von 94—96% hinzu und rührt wiederum 5 Minuten lang, bis der Weinsteinniederschlag feinkörnig krystallinisch abgeschieden ist. Derselbe wird, wie früher angegeben, filtrirt und ausgewaschen. Letzteres wird so lange fortgesetzt, bis etwa 30 ccm des alkoholischen Filtrates, mit Phenolphthalein versetzt, mit 2 bis 3 Tropfen  $\frac{1}{5}$ -Normalkalilauge eine alkalische Reaktion liefern; der Verbrauch an  $\frac{1}{5}$ -Normalkalilauge darf nur der geringen Acidität des verwendeten Alkohols entsprechen. Die Titration des abgeschiedenen Weinstains führt man in einer Flüssigkeitsmenge von 100—120 ccm aus; es kann hierbei Normalkalilauge benutzt

werden, wenn man Büretten anwendet, welche bei einem Gehalt von 10 ccm in  $\frac{1}{50}$  ccm getheilt sind, sodass man  $\frac{1}{100}$  ccm genau ablesen kann.

Zur Feststellung des Endpunktes benutzt man empfindliches Lackmuspapier mit rothem bis rothviolettem Farbenton; selbstverständlich ist die Stellung der Lauge auf chemisch reinen Weinstein, und die Titration unter Benutzung desselben Lackmuspapiers vorzunehmen.

E. List.

**Möslinger:** Ueber Weinsäurebestimmung. — Zeitschr. öffentl. Chem. 1898, 4, 634—653.

Für die Salzsäuremethode wird der Name des Autors Géromont in Anspruch genommen. Die Methode selbst als bekannt vorausgesetzt (vergl. d. Zeitschr. 1898, 1, 574, 576, 577 und die vorstehenden Referate), bespricht Verf. einzelne Phasen derselben. Bei der Extraktion des Materials wird mit genau abgemessener Salzsäure (1,1 spez. Gew.) 2 Stunden stehen gelassen, dann die gleiche Menge Wasser hinzugegeben und filtrirt. Um das Auswaschen des Ungelösten zu vermeiden, füllt man die unfiltrirte (ungelöste) Lösung zu einem bestimmten Volumen auf und bringt das Volumen des Ungelösten in Rechnung. Da letzteres nicht immer gleich gross ist, lässt sich nicht ein für allemal eine Formel dafür aufstellen. Verf. zeigte, dass er mit der sog. Zweifiltermethode zuverlässige Resultate erhielt, welche dem wirklichen Volumen entsprachen.

Von der salzsauren Lösung werden — nach der Vorschrift — 50 ccm im Becherglase unter Bedeckung mit einer Lösung von 3 g reinem Calciumkarbonat versetzt und gekocht, bis sich der entstandene Niederschlag von Calciumkarbonat völlig ausgeschieden hat. Dadurch soll alle Weinsäure in Lösung bleiben. Diese Annahme ist aber irrthümlich, wenn der Zusatz der Pottaschelösung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt und darauf erwärmt wird. In diesem Falle bleibt nämlich bei dem Karbonatniederschlage eine je nach den obwaltenden Verhältnissen etwas wechselnde, immer aber merkliche Menge von Weinsäure und zwar wahrscheinlich in Form einer Doppelverbindung mit Calciumkarbonat zurück, welche weder durch grösseren Ueberschuss von Pottasche noch durch etwas längeres Kochen mit derselben zersetzt wird. Der dadurch entstehende Verlust an Weinsäure kann zwischen 0,9 und 1,5 % betragen bei Calciumtartrat; bei Rohweinsteinen 0,5 % und bei Hefen 0,25 bis 0,5 %. Dieser Fehler wird vermieden, wenn die salzsaure Lösung vor dem Zusatze von Pottasche zum Kochen erhitzt und in die kochende Lösung die Pottasche vorsichtig eingetragen wird. Dann setzt man das Kochen 10 Minuten fort. Unter diesen Umständen bleibt keine Spur Weinsäure beim Calciumkarbonat zurück. Die filtrirte Flüssigkeit wird auf 10 ccm eingedampft und — nach ursprünglicher Vorschrift — mit 2 bis  $2\frac{1}{2}$  ccm Eisessig versetzt. Diese Menge ist nicht immer hinreichend. Wird, wie oben, mit 3 g Kaliumkarbonat gearbeitet, so sind  $2\frac{1}{2}$  ccm in seltenen Fällen ausreichend, um den Analytiker vor dem Ausfallen des Dikaliumtartrates zu schützen, nämlich nur dann, wenn die Weinsteine nicht über 50 % Weinsäure und keine erheblichere Menge von Calciumtartrat enthalten; selbst dann nicht immer. Erst die Verwendung von 3 ccm Eisessig bietet einigermaassen Gewähr für die richtige Zusammensetzung des ausfallenden Niederschlages und bei 4 ccm ist vollkommene Sicherheit gegeben, dass alle Weinsäure als Monokaliumtartrat gefällt wird. Ist mehr als 3 g Pottasche verwendet worden, so muss man die Menge des Eisessigs — etwas mehr als proportional — vermehren. Die Beobachtung, dass ein Niederschlag durch Alkohol erhalten, bei längerem Kochen säurereicher wird, erklärt sich daraus, dass der fehlerhaft ausgefällte Nieder-

schlag Dikaliumtartrat enthält und dass dieses sich auch unter Alkohol nach und nach unter Einwirkung der gelösten Essigsäure in das Monokaliumtartrat umzusetzen vermag. Ein nachträgliches Ausfällen fremder, saurer Substanzen findet nicht statt. Dies Verhalten wurde durch einen Versuch bewiesen; der dadurch verursachte Fehler vermag bei Hefen  $\frac{1}{2}$  bis 1%, bei Weinsteinen bis zu 2% zu betragen. Der Zusatz von Eisessig findet zur heissen Flüssigkeit, der des Alkohols zur erkalteten statt.

In Bezug auf den Indikator, über den sich in früheren Jahren eine Kontroverse entwickelt hatte, äussert sich Verf. dahin, dass Gëromont violettes Lackmuspapier anwendete, während von ihm ausserordentlich empfindliches violettes Lackmuspapier von bestimmter Nüance durch Verwendung von Azolithminsäure verwendet wird.

Schliesslich giebt Verfasser jene Punkte an, von deren strenger Beobachtung die richtige Gestaltung der Salzsäuremethode Gëromont abhängig ist, nämlich.

1. Erhitzen der salzsauren Lösung bis zum Kochen und vorsichtiger Zusatz der Pottaschelösung zur siedend heissen Flüssigkeit.
2. Verwendung eines genügenden Ueberschusses von Eisessig, und zwar bei Verwendung von 3 g Pottasche Zusatz von mindestens 4 ccm Eisessig, bei grösseren Pottaschemengen entsprechend mehr.
3. Benutzung eines empfindlichen violetten, am besten aus Azolithminsäure hergestellten Papiers von stets gleicher Nüance.

Von untergeordneter Bedeutung sind:

4. Der Eindampfungsrückstand der alkalischen Lösung der Weinsäure soll etwa 10 ccm betragen.
5. Der Zusatz von Eisessig erfolgt am besten zur noch heissen Flüssigkeit.
6. Der Alkohol ist in dünnem Strahle unter beständigem Rühren zuzugeben.

E. List.

**P. Kulisch, P. Kohlmann und M. Höppner:** Einige Mittheilungen über die Weinsäurebestimmung von Halenke-Möslinger in der Fassung der Reichsvorschriften für die Untersuchung des Weines. — Zeitschr. angew. Chem. 1898, 1143–1146 und 1899, 6–9.

In einer ausführlichen Arbeit führen Verf. aus, wie wenig übersichtlich die vorgeschriebene Berechnungsweise ist. Als freie Weinsäure spricht man bekanntlich den Theil der Gesamtweinsäure an, der durch die Gesamttalkalität der Asche nicht zu sauren Salzen gebunden werden kann. Soweit die vorhandene Gesamtweinsäure dazu ausreicht, berechnet man als Weinstein diejenige Weinsäuremenge, welche der wasserlöslichen Alkalität entspricht, vorausgesetzt, dass auch diese Alkalimenge in Form eines sauren Salzes gebunden ist. Als an alkalische Erden gebundene Weinsäure sieht man ferner den Theil der Gesamtweinsäure an, der nicht durch den Weinsteingehalt in Anspruch genommen wird und noch durch die in Wasser unlösliche Alkalität der Weinasse zu saurem Salze gebunden werden kann. Verf. tadeln die verschiedene Bedeutung eines und desselben Buchstabens in der amtlichen Vorschrift und weisen ferner darauf hin, dass ein Fehler in der Berechnungsweise vorhanden ist. Verf. schlagen vor, ausser der Gesamtweinsäure die der wasserlöslichen Alkalität und der Gesamttalkalität entsprechende Weinsäuremenge zu berechnen. Unter der Voraussetzung, dass  $c$  die Gesamtweinsäure,  $c_1$  die als Weinstein gebundene Weinsäure,  $c_2$  die an alkalische Erden gebundene Weinsäure,  $c_3$  die freie Weinsäure in 100 ccm Wein bedeute, dass ferner  $n$  die Weinsäuremenge, die durch die wasserlösliche Alkalität zu Weinstein,  $m$  die Säuremenge, welche durch

die Gesamttalkalität zu Bitartraten (in 100 ccm Wein) gebunden werden kann, dass ferner  $a$  die Anzahl ccm  $\frac{1}{4}$  Normallauge, welche die der Gesamtweinsäure entsprechende Weinsteinmenge sättigt, dass endlich  $a_n$  die wasserlösliche Alkalität der Weinasche aus 100 ccm Wein,  $a_m$  die Gesamttalkalität derselben Aschenmenge (beide in ccm  $\frac{1}{4}$  N.-Lauge ausgedrückt) bedeutet, dann erfolgt die Berechnung der

Gesamtweinsäure ( $c$ ) bei einem Verbrauch von  $a$  ccm  $\frac{1}{4}$  N.-Lauge nach der Formel

$$a = c + 0,6; \quad c = a \cdot 0,0375.$$

Die Berechnung der freien Weinsäure ( $c_1$ ), wenn die Menge Wein =  $v$ , die Alkalität der Aschenmenge  $a_m$  ccm ist, erfolgt nach der Formel:

$$a_m = \frac{a_n \cdot 100}{v}; \quad m = a_m \cdot 0,0375.$$

Ist  $m$  gleich oder  $> c$ , so ist freie Weinsäure nicht vorhanden. Ist  $m < c$ , so ist  $c_1 = c - m$ .

Die Berechnung der zu Weinstein gebundenen Weinsäure ( $c_1$ ) und des Weinsteins ( $t$ ) erfolgt, wenn die Weinmenge  $v$ , die wasserlösliche Alkalität  $a_n$  ccm ist nach den Formeln

$$a_n = \frac{a_n \cdot 100}{v}; \quad n = a_n \cdot 0,0375.$$

Ist  $n$  gleich oder  $> c$ , so ist  $c_1 = c$ ; ist  $n < c$ , dann ist  $c_1 = n$ ;  $t = c_1 \cdot 1,2533$ .

Bei Berechnung der an alkalische Erden gebundenen Weinsäure ( $c_2$ ) ergibt sich, dass, wenn  $c$  gleich oder  $< n$  ist, Weinsäure nicht an alkalische Erden gebunden sein kann; ist  $c > n$ , aber  $c < m$ , so ist  $c_2 = c - n$ ; ist  $c$  gleich oder  $> m$ , so ist  $c_2 = m - n$ ; zur Kontrolle dient die Beziehung  $c = c_1 + c_2 + c_3$ .

Einfacher gestalten sich die Berechnungen, wenn man statt der Weinsäuremenge die zu ihrer Sättigung erforderlichen ccm  $\frac{1}{4}$  N.-Lauge in Rechnung zieht.

Bei Berechnung der freien Weinsäure ( $c_3$ ) bei  $v$  ccm Wein und  $a_m$  Alkalität in  $\frac{1}{4}$  N.-Lauge ist  $a_m = \frac{a_n \cdot 100}{v}$ . Ist  $a_m$  gleich oder  $> a$ , so ist freie Weinsäure nicht vorhanden; ist  $a_m < a$ , so ist  $c_3 = (a - a_m) \cdot 0,0375$ .

Bei Berechnung der als Weinstein gebundenen Weinsäure ( $c_1$ ) und des Weinsteins ( $t$ ) ist  $a_n = \frac{a_n \cdot 100}{v}$ .

Ist  $a_n$  gleich oder  $> a$ , so ist  $c_1 = c$ ; ist  $a_n < a$ , so ist

$$c_1 = a_n \cdot 0,0375 \quad \text{und} \quad t = c_1 \cdot 1,2533.$$

Ist bei Berechnung der an alkalische Erden gebundenen Weinsäure ( $c_2$ )  $a$  gleich oder  $< a_n$ , so ist an alkalische Erden gebundene Weinsäure nicht vorhanden; ist  $a > a_n$ , aber  $< a_m$ , so ist  $c_2 = (a - a_n) \cdot 0,0375$ ; ist  $a$  gleich oder  $> a_m$ , so ist  $c_2 = (a_m - a_n) \cdot 0,0375$ .

Verff. stellten bei einer grossen Anzahl von Analysen fest, dass die Kontrolle eine grössere Menge als Weinstein und an alkalische Erden gebundener Weinsäure ergab, als der Gesamtweinsäure entsprach. Diese Erscheinung wurde durch einen Fehler erklärt, der in der Formel war, durch welche die Berechnung der an alkalische Erden gebundenen Säure erfolgte. In allen Fällen, in welchen  $c > n$ , aber  $c < m$ , wird die an alkalische Erden gebundene Weinsäure um so viel zu hoch gefunden, als  $m > c$ , d. h. um die Weinsäuremenge, welche bei der Berechnung der freien Wein-



säure desselben Weines als negativer Werth erhalten wird. Will man die Reichsvorschrift beibehalten, so ist Nummer II 14 d so abzuändern:

„β) ist n positiv gefunden worden und freie Weinsäure vorhanden, dann ist

$$x = \frac{3,75(c-b)}{d} \text{ g an alkalische Erden gebundene Weinsäure in 100 ccm Wein;}$$

γ) ist n positiv gefunden worden und freie Weinsäure nicht vorhanden, so ist

$$x = c - \frac{3,75(20-e)}{d} \text{ g an alkalische Erden gebundene Weinsäure in 100 ccm Wein.}^{\circ}$$

Die wasserlösliche Alkalität der Asche wird ermittelt, indem mit heissem destillirten Wasser ausgelaugt, die Lösung durch ein kleines Filter filtrirt und die Schale sowie Filter mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen werden. Bei den angestellten Versuchen ergab sich, dass die Mengen Wasser, welche zu einem vollständigen Auswaschen nöthig waren, viel grösser waren, als man in der Regel annimmt. Zu der Asche aus 50 ccm Wein reichen 500 ccm nicht aus, oft wird mehr als 1 Liter verbraucht. 50 ccm eines italienischen Rothweines mit 0,33 g Asche wurden verascht, die Asche mit siedend heissem Wasser ausgewaschen und das Waschwasser in Fraktionen von je 50 ccm aufgefangen. Es bedurfte in ccm  $\frac{1}{4}$  N.-Lauge 1. Frakt.: 2,25 ccm, 2. Frakt.: 0,14 ccm, 3. Frakt.: 0,10 ccm, 4. Frakt.: 0,11 ccm, 5. bis 23. Frakt.: 0,05 bis 0,07 ccm.

Bezüglich der Bemessung des Zusatzes von Kaliumacetat bei Bestimmung der Gesamtwinsäure nach Halenke-Möslinger erweisen sich die in der Reichsvorschrift vorgesehenen Mengen Kaliumacetat in manchen Fällen als zu klein. Besonders ist dies der Fall bei hohem Gehalte an Weinstein und wenn grössere Mengen von Sulfaten vorhanden sind. Bei Zusatz grösserer Mengen Kaliumacetat zu Weinen ergaben sich manchmal grössere Weinsteinmengen, als wenn 2 bis 3 Tropfen Acetat verwendet werden. Versuche mit Mischungen von bekannter Zusammensetzung haben ergeben, dass die höheren Zahlen die richtigen sind.

*E. List.*

**Sambuc:** Analyse des Weines. Bestimmung des Weinstein. — Journ. Pharm. Chim. 1898 [6], 8, 5—7; Chem. Centrbl. 1898, II, 511.

Bei gegypsten Weinen lässt das von Berthelot und Fleurieu angegebene Verfahren zur Bestimmung des Weinstein im Stiche, besonders wenn sich im Weine Monokaliumsulfat findet. In diesem Falle kann man in dem mit Alkohol und Aether erzeugten Niederschlage den Weinstein nicht acidimetrisch bestimmen, sondern man muss entweder die Schwefelsäure gewichtsanalytisch feststellen und dann mit Alkali titriren, oder man kann den Niederschlag einäschern, dadurch den Weinstein in Kaliumkarbonat umwandeln und dann mit Alkali zurücktitriren. Ist der geglühte Rückstand neutral, so besteht er nur aus Dikaliumsulfat.

Verf. hält es für das beste, die wässrige Lösung des Niederschlages, wenn in demselben eine Mischung von Monokaliumsulfat und -tartrat vorliegt, zu theilen, in der einen Hälfte die Gesamttacidität zu bestimmen und in der anderen Hälfte entweder die Schwefelsäure als Bariumsulfat zu ermitteln, oder sie einzudampfen, zu glühen und mit der Lösung dieses Rückstandes eine alkalimetrische Bestimmung vorzunehmen, wodurch man die Menge des Kaliumkarbonates, das aus dem Weinstein entstanden ist, erfährt. Es kann vorkommen, dass das Verhältniss von Monokaliumsulfat und -tartrat genau äquivalent ist; dann würde der Glührückstand neutral reagieren.

*E. List.*

**X. Rocques und G. Sellier:** Bestimmung der fixen und flüchtigen Säuren des Weines. — *Annal. chim. anal.* 1898, **3**, 222—226.

Die im Weine vorhandenen Säuren gehören zwei Gruppen an; die eine derselben umfasst die aus den Trauben stammenden fixen Säuren, Wein- und Aepfelsäure, und die andere die in kleinerer Menge sich findenden flüchtigen Säuren, die sich erst während oder nach der Gährung bilden und unter denen die Essigsäure vorherrscht. In französischen Weinen beträgt der Gehalt an flüchtigen Säuren kaum den zehnten Theil der Gesamtsäure; in ausländischen Weinen, besonders in denen von Algier und Tunis, steigt derselbe so, dass er  $\frac{1}{4}$  des Gesamtsäuregehaltes erreichen, ja überschreiten kann, ohne dass deshalb diese Weine als anormale zu betrachten wären.

Die beiden Verfahren der Bestimmung der flüchtigen Säuren: das Destillationsverfahren des Weines für sich oder im Dampfstrom und Bestimmung der Säure im Destillate, sowie das Abdampfverfahren, bei dem man im Wein die Gesamtsäuren ermittelt, die flüchtigen Säuren durch Abdampfen entfernt und im Rückstande die fixen Säuren ermittelt, geben nach den Verff. eine für die Praxis genügende Uebereinstimmung. Beim Verdampfungsverfahren findet man häufig zu viel flüchtige Säure; doch beträgt die Differenz noch nicht 0,01 %. Ist der Wein entsäuert worden, sei es durch Verwendung von Dikaliumtartrat, Pottasche oder Aetzkali, so sind die Säuren neutralisirt worden, und die Bestimmung der Gesamtsäure lässt sich dann nur ausführen, wenn man dem Wein eine genau titrirte Weinsäurelösung zugiebt, die den Zweck hat, diese Alkalität zu neutralisiren und die flüchtigen Säuren freizumachen.

Die Frage, welche Menge an flüchtigen Säuren in normalen Weinen vorkommt und über welche Grenze hinaus man den Wein als verdorben betrachten muss, beantworteten Verff. nicht im Allgemeinen.

Jay hat in gut vergohrenen französischen und spanischen Weinen 0,038 bis 0,040 % flüchtige Säuren (auf Schwefelsäure berechnet), in algerischen 0,130 bis 0,160 % und noch mehr gefunden. Burcker hat in einer grösseren Anzahl französischer Weine in maximo 0,070 % und in tunesischen und algerischen 0,160 % flüchtige Säuren gefunden. Es scheint nicht richtig zu sein, für alle Weine dieselbe Richtschnur, d. h. einen allgemein gültigen Maximalgehalt anzunehmen, über welchen hinaus die Weine als zu reich an flüchtigen Säuren, folglich als verdorben zu erklären sind. Man muss im Gegentheil dem Ursprunge und der Natur des Weines Rechnung tragen. Im Allgemeinen kann man einen Gehalt von 0,1 % flüchtiger Säuren — auf Schwefelsäure berechnet — als normal gelten lassen. Wenn der Gehalt 0,15 % übersteigt, ist er überreich an flüchtigen Säuren, ausser wenn man es mit tunesischen und algerischen Weinen zu thun hat. Ein Gehalt von 0,2 % bildet die Maximalgrenze, die nicht überschritten werden darf.

*E. List.*

**Loubiou:** Bestimmung der Chloride im Weine, Biere und Aepfelweine. — *Bull. soc. pharm. Bordeaux*, 1898, August; *Rep. Pharm.* 1898 [**3**], **10**, 493—494.

50 ccm Wein werden mit 3 ccm einer Lösung von Dikaliumchromat (50:100) versetzt, 5 g Bleidioxid hinzugegeben, umgeschüttelt und filtrirt, 26,5 ccm des Filtrates werden mit Normalsilberlösung titirt und der gefundene Chlorgehalt auf Kochsalz berechnet.

Bei Obstweinen nimmt man 60 bis 70 ccm, giebt 6 bis 7 g Bleidioxyd hinzu, schüttelt um, filtrirt, nimmt 50 ccm vom Filtrate, versetzt mit 3 ccm der wie oben bereiteten, gesättigten Lösung von Dikaliumchromat und filtrirt. 26,5 ccm des Filtrates werden mit Silberlösung titirt.

*E. List.*

**Carles:** Warum röthen sich entfärbte Rothweine mit Säuren? — Union pharm. v. 15. Sept. 1898; Repert. de Pharm. 1898, [3], 10, 455.

Der Farbstoff der Rothweine besteht aus einem blauen, einem rothen und einem gelben Körper, die in den Weinen verschiedener Weingegenden in verschiedenen Mengen vorhanden sind. Bei allen Weinen herrscht das Blau vor, dann folgt Roth, zuletzt das Gelb. Besonders die eisenreichen Bodenarten sind geeignet zum Anbau von Rothwein, wenngleich der hohe Eisengehalt der Weine dieselben sehr empfindlich macht gegen den Einfluss der Luft, d. h. für eine Oxydation. Letztere trifft zuerst das Blau und dann erst das Roth; am widerstandsfähigsten ist das Gelb, das aber dann bei Zusatz von stärkeren Säuren leicht in Roth übergeführt werden kann. Wie bei der Oxydation verhalten sich die färbenden Körper auch bei der Schönung mit Eiweiss und der Entfärbung durch Kohle verschieden. Es lässt sich am leichtesten das Blau, dann das Roth entfernen, am längsten bleibt Gelb zurück, das bei Zusatz von Säuren sich röthet. Nur durch genügende Mengen einer reinen Thierkohle, die so beschaffen sein muss, dass weder der Aschengehalt der Weine, noch deren Säure oder Bouquet eine Schädigung erleidet, lässt sich auch das Gelb vollständig entfernen.

*E. List.*

**C. Comboni:** Ueber die Grenze der Empfindlichkeit der Caze-neuve'schen Reaktion mit Quecksilberhydrat zur Erkennung künstlicher Farbstoffe im Weine. — Staz. sperim. agr. Ital. 1898, 31, 490—498.

Die Menge des für die Versuche angewandten Quecksilberoxyds schwankt zwischen 0,20—3 g. Es wurde trocken, frisch niedergeschlagen und im aufgeschlammten Zustande angewandt. Verf. hat Versuche mit reinen Weinen aus Piemont, sowie mit Weinen, welche mit 10 mg Farbstoff pro 1 l gefärbt waren, endlich mit Weinen aus amerikanischen Reben angestellt. Die Farbe und Säuregehalt, wie auch das Vorhandensein oder Fehlen von Alkohol im Weine haben keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Behandlung mit Quecksilberoxyd.

Die Menge des frisch bereiteten und teigartig angewendeten Quecksilberoxyds, welche erforderlich war, um die verschiedenen geprüften reinen Weine zu entfärben, schwankte zwischen 0,50 und 1,30 g, bei Anwendung von trockenem Oxyd zwischen 1,10 und 2 g.

Die mit einigen künstlichen Farbstoffen gefärbten Weine verhalten sich nach der Behandlung mit Quecksilberoxyd wie reine Weine und ist somit die Reaktion mit gelbem Quecksilberoxyd nach Caze-neuve nicht vollkommen stichhaltig; ferner ist zur vollständigen Entfärbung für einige Weintypen die Quecksilberoxydmenge von 1,50 g auf 10 ccm Wein nicht hinreichend.

Bei der Caze-neuve'schen Methode sollte man immer frisch bereitetes, teigartiges Quecksilberoxyd anwenden, und zwar lässt man es am besten kalt auf die Weine einwirken, ohne dass ihnen weder die Säure noch der Alkohol entzogen werden.

Die Cazeneuve'sche Reaktion verliert aber jeden Werth, wenn es sich um Weine aus amerikanischen Trauben handelt, oder um Weine, die mit solchen verschnitten sind. Hieraus ergibt sich, dass das Cazeneuve'sche Verfahren nur in den Fällen zu empfehlen ist, wo man die Gewissheit hat, dass keine amerikanischen Weine im Spiele sind. Bei letzteren Weinen kann nur das mit Sorgfalt ausgeführte Arata's Verfahren jeden Zweifel heben.

G. Paris.

**J. Moritz:** Ergebnisse der Weinstatistik für 1896. — Arb. Kaiserl. Gesundh. 1898, 14, 601.

Die Ergebnisse sind folgende (g in 100 ccm):

Weinbaugebiet	Anzahl der Weine	Extrakt <sup>1)</sup>			Extraktrest Extr. — nichtflüchtige Säure			Extraktrest <sup>1)</sup> Extr. — freie Säure		
		Max.	Min.	Mittel	Max.	Min.	Mittel	Max.	Min.	Mittel
Rheingau . . . . .	18	3,77	2,33	2,91	2,49 <sup>5</sup>	1,38	1,89	2,45	1,34	1,84
Flussgebiet der Mosel . .	7	2,98	2,32	2,58	1,67	1,09	1,39 <sup>6</sup>	1,64	1,05	1,35 <sup>6</sup>
Nahethal . . . . .	3	2,37	2,25	2,30	1,51	1,43	1,46	1,47	1,39	1,42
Rheinthal unter d. Rheingau	5	2,83	2,43	2,71	1,88	1,50	1,72	1,84	1,46	1,67 <sup>6</sup>
Mittel- u. ostd. Weingebiet .	1	—	—	2,42	—	—	1,32 <sup>5</sup>	—	—	1,30
Pfalz . . . . .	26	3,38	1,89	2,52	2,64	1,32	1,87	2,70	1,39	1,98 <sup>12)</sup>
Unterfranken u. Aschaffengb.	56	3,15	1,75	2,32	2,16	1,00	1,49	2,22	1,04	1,54
Pillnitz, Cosse- } 2 Weissw.	2	3,02	2,58	2,80	1,97	1,87	1,92	2,06	0,92 <sup>9)</sup>	1,99
baude, (Sachsen) } 2 Rothw.	2	3,42	2,86	3,14	2,24	2,21	2,22	2,34	2,27	2,31
Ortenau (Baden) . . . . .	7	2,44	1,84	2,04	1,43	1,18	1,28	1,37	1,13	1,24
Markgräflerland (Baden) .	6	2,28	1,96	2,14	1,77	1,50	1,63 <sup>5)</sup>	1,71	1,31	1,53
Kaiserstuhl (Baden) . . .	3	2,17	1,70	1,85	1,51	1,00	1,18	1,43	0,95 <sup>10)</sup>	1,12
Tauberthal . . . . .	6	2,25	2,06	2,19	1,52	1,31	1,44	1,48	1,28	1,40
Seebezirk . . . . .	6	2,58	2,03	2,21	1,69	0,98 <sup>4)</sup>	1,33	1,62	0,94 <sup>10)</sup>	1,27
Ortenau (Baden) Rothwein	2	2,69	2,48	2,59	1,89	1,87	1,88	1,85	1,83	1,84
Bergstrasse (Hessen) . . .	30 <sup>3)</sup>	2,95	1,91	2,21	1,80	1,26	1,49 <sup>6)</sup>	2,06	1,21	1,50
Odenwald . . . . .	21 <sup>3)</sup>	2,55	1,66	2,13	1,76	1,08	1,41 <sup>7)</sup>	1,69	1,02	1,38
Oberhessen . . . . .	2	2,63	1,88	2,25	1,30	1,19	1,24	1,21	1,10	1,15
Rheinhausen . . . . .	27	2,90	1,77	2,11	2,23	1,12	1,50 <sup>8)</sup>	2,18	1,10	1,44
Elsass-Lothr., Weisswein .	34	2,42	1,71	2,02	—	—	—	1,78	0,99 <sup>11)</sup>	1,31
— Rothwein . . . . .	5	2,80	1,67	2,31	—	—	—	2,02	1,28	1,65

<sup>1)</sup> Nach Abzug des etwa vorhandenen 0,1 g übersteigenden Zuckergehaltes.

<sup>2)</sup> Darunter 8 mit Zucker- und Wasser-Zusatz vergohrene Weine.

<sup>3)</sup> Darunter 18 im Zucker- und Wasserzusatz vergohrene Weine.

<sup>4)</sup> 2 Weine hatten unter 1,1 g Extraktrest.

<sup>5)</sup> Mittel von 5 Weinen.

<sup>6)</sup> 7 Weine darunter 2 mit Zucker- und Wasserzusatz vergohrene Weine.

<sup>7)</sup> 12 Weine, darunter 11 mit Zucker- und Wasserzusatz vergohrene Weine.

<sup>8)</sup> Mittel von 26 Weinen.

<sup>9)</sup> 2 Weine hatten unter 1,1 g Extraktrest.

<sup>10)</sup> 2 Weine hatten unter 1,0 g Extraktrest.

<sup>11)</sup> 2 Weine hatten unter 1,0 g Extraktrest.

<sup>12)</sup> Mittel von 14 Weinen.

Weinbaugebiet	Gesamtsäure in 100 g			Mineralstoffe			Auf 100 Th. Alkohol kommen Th. Glycerin		
	Max.	Min.	Mittel	Max.	Min.	Mittel	Max.	Min.	Mittel
Rheingau . . . . .	1,42	0,80	1,06	0,251	0,141	0,193	19,5	7,2	12,8 <sup>2)</sup>
Flussgebiet der Mosel . .	1,34	0,94	1,22	0,199	0,144	0,162	13,1	7,9	10,1
Nahethal . . . . .	0,90	0,86	0,88	0,179	0,169	0,175	9,7	8,1	8,8
Rheinthal unter d. Rheingau	1,15	0,94	1,03	0,211	0,171	0,189	10,6	8,6	9,8
Mittel- u. ostd. Weingebiet .	—	—	1,12	—	—	0,251	—	—	—
Pfalz . . . . .	0,93	0,53	0,65	0,336	0,178	0,250	10,7	5,8	8,4
Unterfranken u. Aschaffengb.	1,29	0,48	0,83	0,332	0,138 <sup>1)</sup>	0,212	11,9	7,0	8,8 <sup>3)</sup>
Pillnitz, Cosse- } 2 Weissw.	1,15	0,61	0,88	0,342	0,317	0,329	9,8	7,8	8,8
baude, (Sachsen) } 2 Rothw.	1,21	0,62	0,92	0,371	0,339	0,355	10,7	7,8	9,25
Ortenau (Baden) . . . . .	1,20	0,60	0,80	0,231	0,164	0,204	—	—	—
Markgräflerland (Baden) . .	0,71	0,54	0,61	0,246	0,193	0,219	—	—	—
Kaiserstuhl (Baden) . . . .	0,75	0,71	0,73	0,194	0,146	0,163	—	—	—
Tauberthal - . . . . .	0,97	0,58	0,78	0,251	0,196	0,204	—	—	—
Seebezirk - . . . . .	1,32	0,55	0,94	0,256	0,202	0,222	—	—	—
Ortenau, Rothwein . . . . .	1,05	0,65	0,81	0,339	0,317	0,328	—	—	—
Bergstrasse (Hessen) . . . .	1,21	0,39	0,72	0,310	0,162	0,229	12,2	6,99	8,75
Odenwald - . . . . .	0,96	0,48	0,75	0,279	0,184	0,230	10,4	7,08	8,75
Oberhessen . . . . .	1,42	0,78	1,10	0,261	0,151	0,206	7,2	7,0	7,1
Rheinhausen . . . . .	1,23	0,42	0,66	0,337	0,171	0,249	13,4	6,99	9,7
Elsass-Lothr., Weisswein . .	1,06	0,46	0,72	0,324	0,140	0,196	—	—	—
- Rothwein . . . . .	0,89	0,39	0,66	0,276	0,198	0,234	—	—	—

Daraus ergibt sich, dass 1896 die Mindestwerthe für Extrakt in keinem einzigen Falle unterschritten wurden. Der nach Abzug der nichtflüchtigen Säuren verbleibende Extraktrest von 1,1 wurde in vier Fällen unterschritten, bei einem Mosel-, einem hessischen und zwei unterfränkischen Weinen. Weniger als 1,0 g Extraktrest (nach Abzug der freien Säuren) zeigen sechs Weine, zwei Kaiserstuhler, zwei Seeweine und zwei Elsässer. Weniger als 0,14 Mineralstoffe ergab nur ein unterfränkischer Wein (0,138 g), sodass die Zahl der Weine mit weniger als 0,14 Asche gegen früher bedeutend abgenommen hat. Den geringsten Extraktgehalt zeigt ein Odenwalder Wein und zwar 1,662 g; den geringsten Gehalt an Gesamtsäure ein Wein von der hessischen Bergstrasse (0,39 g). Der Glyceringehalt sinkt bei einem oberhessischen Weine auf 0,290 g in 100 Wein, ohne indessen das Verhältniss Glycerin: Alkohol = 7:100 zu unterschreiten. *E. List.*

**Julian Marcuse:** Ueber diätetische und therapeutische Anwendung alkoholfreier Weine. — Therapeut. Monatshefte 1898, 12, 621—624.

Verfasser hat in einer Reihe von Krankheitsfällen, welche die Verwendung alkoholhaltiger Gährprodukte ausschlossen, die von der Firma „Nektar“ in Worms nach Müller-Thurgau's Verfahren durch Sterilisiren des frischen Traubensaftes hergestellten Flüssigkeiten angewendet und preist ihre Wirkung. Zwei Weine zeigten folgende Zusammensetzung:

<sup>1)</sup> 1 Wein enthielt unter 0,14 g Mineralstoffe.

<sup>2)</sup> Mittel von 16 Weinen.

<sup>3)</sup> Mittel von 11 Weinen.

	Weisswein	Rothwein
Spec. Gew. . . . .	1,0733	1,0591
Extrakt . . . . .	18,91 g	15,17 g
Säure (Weinsäure) . . . . .	0,92 -	0,97 -
Invertzucker . . . . .	16,01 -	13,18 -
Rohrzucker . . . . .	—	—
Stickstoff . . . . .	0,0966 -	0,0672 -
Mineralbestandtheile . . . . .	0,340 -	0,322 -
Phosphorsäure . . . . .	0,0295 -	0,0317 -

E. List.

**A. Zega:** Ueber Wodnjika. — Chem. Ztg. 1898, 22, 776.

Die Wodnjika, welche in Serbien bei der Volksernährung eine ganz hervorragende Rolle spielt, stellt einen wässerigen, vergohrenen Auszug von Wachholderbeeren und gedörrtem Obst mit verschiedenen kleineren, für das Aroma und den Geschmack bestimmten Zuthaten dar. Ihre Gewinnung ist folgende: In einem Fasse oder Ständer werden 5–10 kg Wachholderbeeren mit 50 l Wasser übergossen. Dazu kommt  $\frac{1}{2}$  kg Senf und etwas Meerrettig. Die so angesetzte Wodnjika wird bis nach dem Vergähren an einem warmen Orte gehalten. Diese Art der Wodnjika ist die gewöhnlichste und billigste, stellt aber gleichzeitig den Grundkörper für alle feineren Sorten dar. Sie ist blassgelb, hat einen starken Wachholdergeruch und schmeckt säuerlich, etwas an Krautwasser erinnernd. Für die feineren Sorten werden meist gedörrte, doch auch frische Birnen (Mostbirnen), auch Äpfel, selten Quitten zugegeben, und zwar auf 50 kg Ansatzwasser 3–5 kg Obst. Zur Verfeinerung des Aromas gelangen dann Citronen, Orangen etc. zur Verwendung. Ihrer Zusammensetzung nach ist die Wodnjika, den vielfältigen Darstellungsarten entsprechend, sehr grossen Schwankungen unterworfen. Die Zusammensetzung der am häufigsten vorkommenden gewöhnlichen und der besten Sorten ist folgende:

No.	Herstellungsart, Farbe und Geschmack	Spec. Gew.	Alkohol ‰	Extrakt ‰	Zucker ‰	Glycerin ‰	Freie Kohlen- säure ‰	Flüchtige Säure Essig- säure ‰	Asche ‰
1	Aus Wachholderbeeren, Senf und Meerrettig, blassgelb, säuerlich . .	1,0037	0,83	0,98	0,051	0,034	0,308	0,399	0,188
2	Desgl. . . . .	1,0022	0,34	0,45	—	—	—	0,29	—
3	Gedörrte Birnen, dunkel- goldgelb, süß . . . .	1,0120	0,48	3,38	2,83	—	0,012	0,038	0,188
4	Gedörrte Birnen und Citronen, hellgoldgelb, süß	1,0090	1,70	2,27	1,22	—	—	0,44	0,57

Die Proben 1 und 2 sind aus ein und demselben Fasse. Bei der Entnahme der Probe 1 war in Folge Gefrierens an der Fasswand eine 3–5 cm dicke Eisschicht vorhanden, wodurch eine natürliche Einengung der Wodnjika hervorgerufen war. No. 2 stellt den Inhalt desselben Fasses nach dem Aufthauen dar.

Die Probe 1 enthielt ausser den oben angeführten Bestandtheilen 0,034 % Glycerin, 0,087 % Äpfelsäure, 0,0179 % Phosphorsäure, 0,010 % Chlor, 0,036 % Kalk, 0,017 % Magnesia, 0,054 % Kali und 0,012 % Natron.

Die Proben von der gewöhnlichen Wodnjika zeigten durchschnittlich um 9000 Bakterienkeime in 1 ccm. Neben Schimmelpilzen und einer weissen Hefe waren nur zwei verschiedene Bakterienarten vorhanden, von denen die eine *Sarcina lutea* war, während die zweite Kokken von  $1,8 \mu$  im Durchmesser waren, die häufig paarweise beisammen und ohne Eigenbewegung waren; sie konnten mit einer der bis jetzt beschriebenen Arten von Kugelbakterien nicht identificirt werden. *E. List.*

**Gutachten des k. k. obersten Sanitätsrathes (Oesterreich)** über die Grenzen des zulässigen Gehaltes an schwefliger Säure im Weine. — Oesterr. Sanitätswesen 1899, 11, 2–11. Vergl. unten S. 471.

**P. Kullsch:** Neuere Erfahrungen auf dem Gebiete der Klärung der Weine. Vortrag, gehalten auf dem 17. deutschen Weinbau-Kongresse in Trier. — Weinbau und Weinhandel 1898, 16, 378–379, 388–389 und 397–399.

**J. Wortmann:** Die neuesten Entdeckungen Buchner's über die Gährung ohne Hefe und ihre Konsequenzen für die Praxis der Weinbereitung. — Weinbau und Weinhandel 1898, 16, 352–353 und 361–363.

**E. List:** Fortschritte auf dem Gebiete des Weines und der Nahrungsmittel. — Chem. Ztg. 1898, 22, 593–598.

### Bier.

**G. Luff:** Ueber eine einfache Methode zur Bestimmung des Spelzenantheiles der Gerste. — Zeitschr. ges. Brauw. 1898, 21, 485–487.

Verf. empfiehlt, zur Spelzenbestimmung sich der Behandlung mit Ammoniakflüssigkeit zu bedienen. Die Gerste wird mit 5%-igem Ammoniak in geschlossenen Medicingläsern im Wasserbade bei 80° C. behandelt und die abgezogenen Spelzen werden bei 100° getrocknet. Da sich bei der Behandlung mit dem wässerigen Ammoniak Extraktbestandtheile aus den Spelzen entfernen, wodurch die Gewichtsbestimmung der Spelzen beeinträchtigt wird, wurde zunächst dieser Fehler festgestellt und gefunden, dass der dadurch begangene Fehler 8,5% des Resultates beträgt. Es ist demnach zu jedem gefundenen Spelzengewicht 8,5% oder  $\frac{1}{12}$  desselben hinzuzuzählen. Die Spelzenbestimmung gestaltet sich demnach wie folgt: Man wägt 50 Körner genau ab, bringt sie nebst 10 ccm 5%-igen Ammoniaks in ein starkwandiges Fläschchen, verschliesst mit einem Korke, stellt es ins Wasserbad, erhitzt bis auf 80° C. und belässt eine Stunde bei dieser Temperatur. Dann bringt man den Inhalt heraus, löst die Spelzen ab, trocknet und wiegt sie bei 100° C. Zu der gefundenen Zahl wird  $\frac{1}{12}$  addiert, entsprechend dem bei der Ammoniakbehandlung entstandenen Gewichtsverlust. Vier Gerstensorten ergaben folgende Spelzengewichte: Montanagerste 8,14%, Saalegerste 9,22%, mährische Gerste 9,58% und bayerische Landgerste 9,81% der Gerstentrockensubstanz. *L. Aubry.*

**G. Luff:** Spelzengehalt und Beurtheilung der Gerste. — Zeitschr. ges. Brauw. 1898, 21, 603–604.

Im Anschluss an die vorstehend besprochene einfache Methode der Spelzenbestimmung versucht Verf. darzulegen, in welchem Verhältnisse der Spelzenantheil zu den übrigen Bestandtheilen der Gerste steht. Zu dem Zwecke wurden von einer grösseren Anzahl untersuchter Gersten 8 ausgewählt, deren Stärkegehalte sich von 70,67 bis 61,53% und deren Proteingehalte sich von 8,31 bis 16,00% in der Trockensubstanz bewegten. Eine Zusammenstellung der Zahlen, welche aus der Bestimmung von Stärke, Protein, Asche, Phosphorsäure und Spelzen sich ergaben, zeigte, dass keine Beziehung

zwischen irgend einem Bestandtheile und dem Spelzengewichte besteht. Die Summe von Stärke + Protein + Asche + Spelzen gab für sämtliche Gersten nahezu 90 %. Nach Abzug von Fett und einem kleinen Antheil Rohfaser bleibt immer noch ein Rest von 7 %. Die weitere Untersuchung sollte die Frage entscheiden, ob dieser Rest überhaupt für die Brauerei von Bedeutung ist und ob die betreffenden Stoffe in die Würze übergehen. Zu diesem Zwecke wurden 2 Gersten sowie die durch Laboratoriumsmälzung daraus erzeugten Malze ausgewählt. Die Gersten wurden auf Wasser- und Stärkegehalt, die Malze auf Trockensubstanz, Extraktausbeute und durch Salzsäure in Dextrose überführbare Kohlehydrate untersucht. Die Extraktsubstanz wurde sowohl indirekt nach Riiber aus dem spec. Gew. bei 15° C. als auch durch Zurückwägen der ausgewaschenen und getrockneten Treber ermittelt und der Dextrosegehalt auf Stärke umgerechnet. Aus den gewonnenen Resultaten wird geschlossen, dass der Mälzungsschwund, d. i. die Summe des bei der Keimung Vergasten und der gebildeten Wurzelkeime, auf die Stärke fällt, ja es ergibt sich sogar ein etwas höherer Stärkeverlust. Es erschien ferner wahrscheinlich, dass der nach Riiber ermittelte Extraktgehalt den wirklichen Trockenextrakt darstellt. Es ergab sich ferner im Extrakt noch ein Antheil von 7 % nicht der Stärke und den Eiweisskörpern angehörenden Stoffen, welche sich nicht in Dextrose überführen lassen und mit den 7 % stickstofffreien Extraktivstoffen der Gerste identisch sind. Damit war die Frage, ob diese Stoffe für die Brauerei von Bedeutung sind, im bejahenden Sinne beantwortet, da sie in die Würze übergehen und sich am Extrakt betheiligen.

Bei der Bestimmung der werthbestimmenden Bestandtheile einer Braugerste sollen demnach nicht die Stärke und deren Abbauprodukte, sondern auch die etwa 7 % betragenden stickstofffreien Extraktivstoffe herangezogen werden, und es wird bei dieser Gelegenheit auch der Bedeutung der Probemälzung für die Werthung der Braugerste wieder das Wort geredet.

*L. Aubry.*

**A. Lang:** Gerstenuntersuchungen. Anatolische und amerikanische Gersten. — Zeitschr. ges. Brauw. 1898, **21**, 429—430.

Die Verarbeitung von Auslandsgersten in süd- und norddeutschen Brauereien veranlasste die Analysen derartiger Gersten. Die anatolischen Gersten zeigten einen nicht sehr hohen Stickstoffgehalt sowie gute Keimkraft. Es wird das Vorkommen von grau bis schwärzlich pigmentirten Körnern bei diesen Gersten als typisch erwähnt, die der Beimengung einer Art der gemeinen schwarzen Gerste (*Hordeum vulgare nigrum*) zuzuschreiben sind. Im Allgemeinen wurden mit den anatolischen Gersten befriedigende Resultate erzielt, obwohl die Biere aus solchen Malzen einen fremdartigen Geschmack zeigten, sodass zu einem Vermischen mit anderen Malzen gerathen wird. Ähnliches Verhalten zeigten die amerikanischen Gersten, zu deren beliebtester Sorte die auch in Amerika geschätzte Montana-Gerste zählt. Aus den mitgetheilten Analysenresultaten ergeben sich folgende Grenzzahlen. Anatolische Gerste 9,80—12,50 % Protein und 63,03—68,43 % Stärke; kalifornische Gerste 9,69—11,10 % Protein und 68,66—72,64 % Stärke; Montana-Gerste 10,07—10,51 % Protein und 70,71 % Stärke.

*L. Aubry.*

**A. Lang:** Gersten der 1897-er Ernte. — Zeitschr. ges. Brauw. 1898, **21**, 449—451.

Im Anschluss an bereits veröffentlichte Gerstenuntersuchungen (vergl. vorstehendes Referat) der 1897-er Ernte folgt eine zweite Serie von Untersuchungen, umfassend 98 Braugersten aus Baden, Bayern, Elsass, Hessen, Thüringen, Preussen, Württemberg, Böhmen, Mähren, Ungarn, Slavonien, Russland, Frankreich und Grossbritannien. Der



mittlere Stickstoffgehalt dieser Gersten war 1,74 % oder 10,87 % berechnete Proteinstoffe. Aus 20 Gersten ergab sich ein mittlerer Stärkegehalt von 66,3 %. Den höchsten Proteingehalt zeigte je eine Gerste aus Ostpreussen und Baden mit 15,85 %, demnächst eine Gerste aus der Oberpfalz mit 15,39 % und eine russische Gerste mit 14,54 %. Bei den übrigen Gersten bewegte sich der Proteingehalt zwischen 8,18 % (Mähren) und 14,48 % (Böhmen). An die Mittheilung der Untersuchungsergebnisse werden einige Bemerkungen über die Erscheinungen bei Verarbeitung der Gersten des Jahrgangs angereiht und besonders hervorgehoben, dass sorgfältiges Waschen, Putzen und Sortiren der unter ungünstigen Reifungs- und Ernteverhältnissen gewonnenen Gersten sich sehr bewährt haben, sowie durch die chemische Untersuchung die Direktiven gewonnen werden können, welche zu einer erfolgreichen Verarbeitung nöthig sind. *L. Aubry.*

**A. Lang und C. Bleisch:** Gerstenuntersuchungen 1898-er Ernte. — Zeitschr. ges. Brauw. 1898, 21, 563.

Die zur Untersuchung herangezogenen 15 Gersten der verschiedensten Herkunft waren durchweg von heller Farbe und gesund. Der Wassergehalt war niedrig und der Proteingehalt bewegte sich zwischen 9,65–11,89 %. Der Gehalt an Stärke ist ein zufriedenstellender. Das Resultat der Sortirung ergab bei einigen Sorten einen grossen Gehalt an flachen Körnern, woraus die Zweckmässigkeit abgeleitet wird, solche Gersten sorgfältig zu sortiren und getrennt zu vermälzen. Der Ausputz steigt bis 20,8 %. *L. Aubry.*

**E. Ehrlich:** Ueber die Ausbeute des Malzes. — Bierbrauer. 1898, 65.

Nachdem der Einfluss der Feinheit des Malzschrotes auf die Ausbeute genügend bekannt ist, suchte Verf. den noch nicht ziffernmässig festgestellten Einfluss des Maischkochens zu ermitteln, indem er sich zugleich auch auf seine früheren Arbeiten über den Einfluss des Schrotens auf die Malzausbeute bezog, aus welchen sich schon zum Theil die Grösse des Einflusses des Kochens ableiten liess, und die dort gewonnenen Resultate wiederholt. Zu den nunmehr neuerdings angestellten Versuchen diente wieder „Feinmehl“, „Feinschrot“ und „Grobschrot“ aus je 50 g Malz. Die Proben A wurden nach dem gewöhnlichen Infusionsverfahren für den Maischversuch verarbeitet. Bei den Proben B dagegen wurde das Malzschrot mit 300 ccm Wasser  $\frac{1}{2}$  Stunde kalt gemaischt; nach Absetzen wurden alsdann 100 ccm von der dünnen Flüssigkeit abgehoben und bei Seite gestellt. Der Rest wurde bei 70° C. verzuckert, dann  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht, hierauf auf 70° C. abgekühlt, mit den 100 ccm Malzauszug vermischt und bei 70° C. wieder verzuckert. Bei diesen Versuchen war nur in der grob geschroteten Probe eine Steigerung der Extraktausbeute durch das Kochen erzielt worden. Allerdings sind auch hier die Differenzen sehr gering. Aus den Untersuchungen wird geschlossen, dass der Einfluss des Kochens auf die Mehrausbeute nur bei Grobschrot zum Ausdruck kommt. Für die Erzielung höchster Ausbeuten ist der Schwerpunkt auf die Verarbeitung von Malzmehl und auf die vollkommene Trennung der Würze von den Trebern zu legen. Die Extraktausbeuten aus 4 Malzen ergaben folgende Resultate auf Malztrockensubstanz berechnet

	I.	II.	III.			IV.		
	Fein- schrot	Fein- schrot	Fein- mehl	Fein- schrot	Grob- schrot	Fein- mehl	Fein- schrot	Grob- schrot
Nicht gekocht . . .	77,11	75,96	79,07	78,69	75,23	77,89	77,19	74,74 %
Gekocht . . . . .	77,11	75,96	79,07	78,69	75,71	77,89	77,19	75,71 -

*L. Aubry.*

**H. Seyffert:** Untersuchungen über Gerstenmalz-Diastase II. — Zeitschr. ges. Brauw. 1898, **21**, 611—617 und 633—636.

Der Verf. weist auf die frühere Mittheilung über die Darstellung verschiedener Diastasepräparate hin und berührt die Zweifel, welche über die Identität gefällter Diastase und der gemeinen Diastase bestehen könnten. Wenn demnach Zweifel über der Einheitlichkeit der Diastase bestehen, so müsste mit verschiedenen Maassstäben gemessen werden, und wenn wirklich zwei Diastasen im Malze existiren, so würden auch die Optimaltemperaturen nicht zusammenfallen, und es müssten demnach die Maassstäbe und Temperaturen variiren. Es wurden Versuche in dieser Richtung ausgeführt durch Verzuckerung verschiedener Stärkederivate bei verschiedenen Temperaturen unter Anwendung bekannter Diastasemengen; darauf Messung der geleisteten diastatischen Arbeit durch Bestimmung des Kupferzuwachses in den verzuckerten Flüssigkeiten. Als Präparate dienten: I. durch ein feines Cementsieb gesiebte beste Kartoffelstärke. II. Lösliche Stärke, nach Lintner's Vorschrift dargestellt. III. Ein der Hauptsache nach wohl aus Erythrodextrin bestehendes Präparat aus Kartoffelstärkekleister, welches der Kürze halber Erythrodextrin genannt wird. IV. Amylodextrin, ein älteres Präparat, dargestellt nach Brown und Morris durch 4 Monate langes Digeriren von Kartoffelstärke mit 11% Salzsäure, gereinigt durch Auswaschen mit verdünntem Alkohol und kaltem Wasser, zuletzt durch Umkrystallisiren aus heiss-gesättigten und filtrirten Lösungen durch starke Abkühlung. Malzinfus und Diastase gelangten zur Verwendung in Gestalt von Normallösungen. Eine Lösung, die pro 1 cem 1 diastatische Einheit enthält (nach Lintner bestimmt), wird  $\frac{1}{4}$  N.-Lösung genannt. Aus den sehr umfangreichen analytischen Erhebungen wird der berechtigte Schluss gezogen, dass mehrere Diastasen existiren, welche beim Stärkeabbau thätig sind. Wenigstens glaubt man schon jetzt, 3 Enzyme charakterisiren zu können, die am Stärkeabbau thätig sind. Es wäre wohl denkbar, dass ein Enzym existirt, das Stärke wenig oder gar nicht, dagegen Dextrin und Maltodextrin sehr kräftig abbaut. Das Bestreben müsste dahin gerichtet sein, nicht Diastase darzustellen, sondern die Enzyme von einander zu trennen.

*L. Aubry.*

**A. Reichard und A. Riehl:** Wodurch wird die Farbe von Würze und Bier beeinflusst? — Zeitschr. ges. Brauw. 1898, **21**, 564—570, 581—581 und 599—602.

Verff. haben eingehende Beobachtungen in Betrieb und Laboratorium gemacht, welche allerdings vorherrschend für die von ihnen geleitete Brauerei von Interesse waren, aber auch der Allgemeinheit dienlich sein können, und die sich auf diejenigen Einflüsse bezogen, durch welche die Farbe der Würze und des Bieres eine Zu- oder Abnahme bei der Würzegewinnung, Abkühlung und im Verlaufe der Gährung erfährt. Es wurde beobachtet, dass schon beim Stehenlassen der kalten Maische die Farbe der Würze etwas erhöht wird und bei Verwendung von Glattwasser (die verdünnte Würze, welche beim letzten Auswaschen der Treber mit warmem Wasser abläuft) die Biere eine etwas bräunlichere Farbe erhalten. Eine starke Vertiefung der Farbe erhält die Würze beim Kochen mit Hopfen. Es wurde durch Laboratoriumsversuche nachgewiesen, dass hellfarbiger Hopfen eine sehr geringe, dunkelfarbiger dagegen eine sehr starke Farbenzunahme hervorbringt. Eine Farbenzunahme auf dem Kühlschiff findet kaum statt, weil dazu die Bedingungen nicht gegeben sind. Blasse Biere zeigen bei der Hauptgährung und Nachgährung eine Farbminderung. Diese wird um so grösser sein, je grösser die Hopfengabe war. Die von anderen Autoren bereits wiederholt

beobachtete Einwirkung der Zusammensetzung des Brauwassers auf die Farbe des Bieres wurde auch bei diesen Versuchen bestätigt gefunden, und daher erscheint der Vorschlag nicht ungerechtfertigt, den Maischversuch mit destillirtem Wasser noch durch einen Maischversuch mit dem Wasser der Brauerei zu ergänzen, für welche das Malz zum Versieden bestimmt ist. Interessant sind die auf die Art der Kochung gerichteten Versuche. Würze mit oder ohne Hopfen in Glasgefäßen sowohl als auch in Kupfergefäßen zeigte den Einfluss des stark wärmeleitenden Kupfers im Vergleich zum Glase auf die Bestandtheile derselben. Obwohl in beiden Fällen die Temperaturen die gleichen waren, nahm doch die Würze im Kupfergefäße tiefere Farbe und anderen Geschmack an. Aus dieser Beobachtung wird ein Vergleich der direkten Kochung mit der Dampfkochung zu ziehen versucht.

L. Aubry.

**G. Barth und C. J. Lintner:** Zur Kenntniss der Lupulinsäure ( $\beta$ -Hopfenbittersäure). — Ber. deutsch. chem. Ges. 1898, **32**, 2022—2025.

Die krystallisirenden Substanzen aus dem bitteren Harze des Hopfens hat man als Hopfenbittersäure bezeichnet. Hayduck hatte bei näherer Untersuchung des Hopfenharzes dasselbe in drei leicht unterscheidbare Harze, zwei bittere und ein geschmackloses, zerlegt. Die ersteren bezeichnete er als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Harz, das letztere als  $\gamma$ -Harz. Nach ihrem Vorkommen in den beiden bitteren Harzen hat man die Hopfenbittersäuren auch als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bittersäure bezeichnet. Lermer hatte schon vor 30 Jahren aus dem Hopfen eine krystallisirende Bittersäure gewonnen; später stellte H. Bungener aus dem Lupulin- oder Hopfenmehl die von ihm Lupulinsäure genannte Säure dar, welche als  $\beta$ -Hopfenbittersäure anzusprechen ist. Lintner und Bungener haben gemeinschaftlich aus dem  $\alpha$ -Harz die  $\alpha$ -Säure isolirt. Dieselben nehmen nach der Uebereinstimmung der Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff die Identität der Lermer'schen Säure mit der  $\alpha$ -Säure an. Spätere Untersuchungen von H. Seyffert und R. v. Antropoff haben es jedoch wahrscheinlich gemacht, dass die Lermer'sche und Bungener'sche Säure identisch, also beide  $\beta$ -Säure sind. Verff. haben die Untersuchungen über die Bittersäuren wieder aufgenommen und theilen die vorläufigen Ergebnisse über die Zusammensetzung und das Molekulargewicht der Lupulinsäure oder  $\beta$ -Hopfenbittersäure mit.

Nach dem Vorgange von H. Bungener wurde die Säure durch Extraktion von Lupulin mit Petroläther gewonnen. Der nach dem Abdestilliren des Petroläthers zurückbleibende, von Harzmasse durchtränkte Krystallbrei wurde wiederholt bei niedriger Temperatur aus Petroläther umkrystallisirt, was aber wegen eines hartnäckig anhaftenden Wachses sehr schwierig war. Leichter gelang die Reindarstellung nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Petroläther durch Auflösung der Substanz mit 90%-igem Methylalkohol und noch mindestens sechsmaligem Umkrystallisiren aus dem Methylalkohol, bis der Schmelzpunkt  $92^\circ$  beträgt. Bei der Abkühlung der Lösung in Methylalkohol erhält man glasglänzende, 1 cm und darüber lange Krystalle der Säure. Die Krystalle sind sehr spröde und verharzen an der Luft allmählich unter Entwicklung eines Fettsäuregeruches. Bei Anwesenheit von Lösungsmitteln geht die Verharzung rasch vor sich. In Wasser sind sie unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, verhältnissmässig schwer löslich in Petroläther vom Sdp.  $30$ – $40^\circ$  und 90%-igem Methylalkohol. Die Analyse der möglichst sorgfältig gereinigten Präparate ergab: C 75,00, H 9,17%; berechnet für  $C_{25}H_{36}O_4$ : C 75,00, H 9,00%. Die Molekulargewichtsbestimmung nach verschiedenen Methoden ergab etwas abweichende

Werthe nämlich 390—425. Der Formel  $C_{25}H_{36}O_4$  entspricht das Molekulargewicht 400 und wurde diese Formel angenommen.

Die Lupulinsäure reducirt ammoniakalische Silberlösung, giebt aber weder mit Phenylhydrazin, noch mit Semicarbazid, noch mit Hydroxylamin krystallisirende Derivate. Bei den meisten chemischen Eingriffen tritt Verharzung ein. Eine alkalische Lösung, mit Jodjodkaliumlösung versetzt und gelinde erwärmt, zeigt deutliche Ausscheidung von Jodoform. Brom wird lebhaft aufgenommen unter Bildung eines amorphen Bromkörpers. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht Valeriansäure. Es wird angenommen, dass die  $\beta$ - und auch die  $\alpha$ -Hopfenbittersäure zur Klasse der Terpene gehören und in naher Beziehung zu den Bestandtheilen des Hopfenöles stehen, worüber weitere Mittheilungen vorbehalten werden.

L. Aubry.

**R. Wetschokewitsch und M. Bjalobrsheski:** Ueber die flüchtigen Säuren des Hopfens. — Farmazeft 1898, 6, 525; Chem. Ztg. 1898, 22, Rep. 234.

Verff. heben hervor, dass die Güte des Hopfens nach seinem Aroma beurtheilt wird und das ätherische Oel des Lupulins aus dem Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{16}$  und einem Stoffe besteht, der sich mit der Zeit an der Luft zu Valeriansäure oxydirt. Da letztere aber flüchtig ist, so muss, je nach Maassgabe der Oxydation des ätherischen Oeles und der Verflüchtigung der Valeriansäure, eine Verringerung des ätherischen Oeles und der Qualität des Hopfens eintreten. Auf die Feststellung der vorhandenen flüchtigen Säure wollen dieselben eine Methode zur Bestimmung des Alters des Hopfens begründen. Es werden zu diesem Zweck 25 g Hopfen im strömenden Wasserdampf so lange destillirt, bis blaues Lackmuspapier nicht mehr reagirt. Das Destillat wird mit  $\frac{1}{10}$  N.-Lauge titirt. Die zur Sättigung von 25 g Hopfen verschiedenen Alters verbrauchte ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Lauge werden wie folgt angegeben und dazu bemerkt, dass die übergegangene Säure wirklich Valeriansäure war: 1897-er Hopfen 32,5; 28,1; 28,6; 27,9; 30,1; 27,6. 1896-er Hopfen 22,4; 20,5; 21,7; 19,9. 1894-er Hopfen 15,1; 14,3. L. Aubry.

**Georg Barth:** Ueber die zweckmässigste Lagerung des Hopfens. — Zeitschr. ges. Brauw. 1898, 21, 639—642.

Die Konservirung des Hopfens erweckte schon längst das Interesse und mit der Frage der Konservirung haben sich verschiedene Forscher beschäftigt und bereits mit einem gewissen Erfolge, so dass es möglich ist, heutzutage 2—3 jährigen Hopfen zu verwenden. Man ist aber noch nicht in der Lage, alle Faktoren, welche den Hopfen ungünstig verändern, zu kennen und demnach ist die Prüfung der Konservirungsverfahren eine mehr empirische. Die Vorgänge, die sich beim Lagern des Hopfens abspielen, sind sowohl physiologische als chemische. Durch Organismen, wie Schimmelpilze und Bakterien, kann der Hopfen, sofern die genügende Feuchtigkeit zur Entwicklung der Organismen vorhanden ist, sehr stark geschädigt werden. Ein Erforderniss zur Haltbarmachung ist daher Wasserentziehung durch Darren, bis die Handelswaare lufttrocken ist. Dies genügt aber nicht vollständig, weil die chemischen Veränderungen der Proteinkörper, des Hopfenöles, der Hopfenbittersäuren, der Hopfenharze und des Gerbstoffs bei verhältnissmässig niedrigem Wassergehalt, vorherrschend unter dem Einflusse des Sauerstoffs der Luft, fortschreiten. Ein wesentlich günstiges Moment für die Konservirung wäre Sauerstoffentziehung durch Abhaltung der atmosphärischen Luft, daher Auspumpen der Luft aus den Behältern, in welchen der Hopfen aufbewahrt werden soll, und Aufbewahren in kühlen Räumen. Unter Hinweis auf die zur Kon-

servirung des Hopfens in England eingerichteten Kühlkammern wird, wie folgt, resumirt: Das Hauptmoment bei der Aufbewahrung des Hopfens bleibt stets, einen Raum hierfür zu wählen, der auf sehr niedrigen Temperaturen erhalten werden kann und der vollkommen trocken ist. Je geringer der Wärmegrad dieser Räume ist, desto besser wird der Erfolg sein. *L. Aubry.*

**Th. Remy:** Untersuchungen über die Bedeutung der chemischen Analyse für die Gebrauchswerthmittlung des Hopfens. — Wochenschr. Brauerei 1898, 15, 530—536, 556—557 und 583—586.

Von der richtigen Anschauung ausgehend, dass die bisherige Art der Schätzung der Gebrauchseigenschaften des Hopfens nur als ein Nothbehelf anzusehen ist, und auf die Wichtigkeit der Bestrebungen zur Ausgestaltung einer exakten Methodik der Hopfenuntersuchung hinweisend, unternimmt es Verfasser, durch eine systematisch durchgeführte Versuchsreihe an einer grösseren Anzahl von Hopfenproben den Zusammenhang der Analysenresultate mit der Werthung der Hopfen zu prüfen. Die untersuchten Hopfen entstammten theils der letzten Berliner Ausstellung, theils wurden sie durch Vermittlung vom Verbands Saazer Hopfenproduktionsgemeinden und des deutschen Hopfenbauvereins erhalten und eine Probe vom Lagerhause Abens-Au bezogen. Die Untersuchungen erstreckten sich bei den 29 Hopfen auf folgende Ermittlungen: A. Harzgehalt, B. Weichharzgehalt, C. Gerbstoffgehalt nach der verbesserten Löwenthal'schen Methode, D. Gehalt an Stickstoff und löslichem Stickstoff, E. Kali- und Phosphorsäuregehalt der Hopfenasche, F. mechanische Untersuchung. Die erhaltenen Resultate der chemischen Untersuchung bewegen sich innerhalb im Folgenden wieder-gegebener Grenzzahlen, berechnet auf Procente der Hopfentrockensubstanz: Gesamtharzgehalt 14,00—22,53; Weichharz 9,58—17,00; Gerbstoffgehalt 1,42—4,25; Gesamtstickstoff 1,88—2,87, wovon löslich 16,7—40,3 Procente des Gesamtstickstoffs; Kali 1,85—3,75; Phosphorsäure 1,02—2,05. Aus dem Vergleich der Werthung der Hopfen mit den Analysenresultaten liessen sich zwar sichere Anhaltspunkte nicht finden, doch wird angenommen, dass die gefundenen Harz-, Weichharz- und Gerbstoffgehalte sehr wohl die Grundlage der Beurtheilung bilden könnten. Die Weichharzbestimmung würde, bei der Bedeutung des Weichharzes für die konservirende und bittermachende Kraft des Hopfens, gewiss von Bedeutung sein. Auch das Verhältniss von Weichharz zum Hartharz würde unter Umständen Anhaltspunkte für die Hopfenbehandlung geben, insofern als durch die Art der Trocknung und Aufbewahrung, die Zeitdauer der Lagerung der Weichharzgehalt beeinflusst wird und Weichharz in Hartharz übergehen kann. Durch die Feststellung, dass die im Handelsverkehr am höchsten geschätzten Provenienzen gleichzeitig zu den gerbstoffreichsten gehören, dürfte auch die Ermittlung des Gerbstoffgehaltes für die Beurtheilung des Hopfens nicht unwichtig sein. Zum Schlusse kommt Verf. zu dem Ausspruch, dass nur durch näheres Studium der wirk-samen Bestandtheile des Hopfens und ihrer Bedeutung für den Brauprocess die Frage der Werthung des Hopfens ihrer Lösung näher kommen könne. *L. Aubry.*

**Th. Remy:** Ueber die Vertheilung der Werthbestandtheile in dem Blütenstande des Kulturhopfens. — Wochenschr. Brauerei 1898, 15, 593—594.

Das Ergebniss der Untersuchung von drei mit der Müller'schen Zerreibmaschine zerkleinerten Hopfen gelangt zur Mittheilung. Diese Maschine sondert die einzelnen Hopfenbestandtheile des Zapfens in Spindeln und Stiele, Hochblätter, Lupulin und Früchte aber in einer nicht vollständigen Weise. Zum Zwecke der chemischen Unter-

suchung wurden die zu verwendenden Proben noch einer Nachsortirung mit der Hand unterzogen. Zur Untersuchung gelangten 1. Altmärker Hopfen, 2. Hallertauer Hopfen, 3. Neutomischeler Hopfen. Das Ergebniss der mechanischen Untersuchung der Hopfen war in Procenten:

	Altmärker	Hallertauer	Neutomischeler
1. Stiele und Laubblätter	2,3	2,5	2,7
2. Spindeln . . . . .	12,1	9,4	11,0
3. Früchte . . . . .	18,2	—	0,3
4. Hochblätter einschliesslich Perigonien und Lupulindrüsen . . .	67,4	88,1	86,0

Die chemische Untersuchung ergab in Procenten der Trockensubstanz aus den morphologischen Bestandtheilen:

		Aether-extrakt	Gerb-stoff	Stick-stoff	Lösl. Stickstoff	Kali	Phosphor-säure
Altmärker Hopfen	1. Lupulin . . . . .	63,21	0,89	1,53	0,76	1,16	0,91
	2. Hochblätter . . . .	12,60	2,15	1,54	0,26	1,90	1,28
	3. Spindeln und Stiele	5,12	0,59	2,23	0,82	2,38	1,60
	4. Früchte . . . . .	25,64	0,09	5,50	0,31	1,48	2,73
Hallertauer Hopfen	1. Lupulin . . . . .	63,84	0,97	1,13	0,59	1,04	0,53
	2. Hochblätter . . . .	11,50	3,32	1,91	0,68	2,65	1,18
	3. Spindeln und Stiele	8,18	0,33	2,45	1,10	3,31	1,64
Neutomischeler Hopfen	1. Lupulin . . . . .	69,91	1,28	1,18	0,90	1,48	0,32
	2. Hochblätter . . . .	10,91	3,80	2,28	0,77	2,26	1,51
	3. Spindeln und Stiele	7,75	0,63	2,74	1,07	2,34	1,56

Der Aetherextrakt, welcher als Hauptbestandtheil die Harze enthält, ist der vorwiegende Bestandtheil der Lupulindrüsen, nächstdem enthalten die Hochblätter den meisten Aetherextrakt. In den blattartigen Gebilden ist der Gerbstoffgehalt am höchsten. Der Stickstoffgehalt häuft sich in den Spindeln ganz besonders an. Aus der Untersuchung konnte ein abschliessendes Urtheil über die Vertheilung der Werthbestandtheile des Hopfens nicht gewonnen werden, weil es noch an Anhaltspunkten fehlt über die Wirkung der einzelnen Bestandtheile des Hopfens. So erscheine es sehr fraglich, ob die Verwendung eines gröberen von Früchten und Spindeln befreiten Hopfens an Stelle eines feineren zu empfehlen sei, weil von anderer Seite (siehe Lang, Zeitschr. ges. Brauw. 1897, 20, 663) festgestellt wurde, dass die Spindeln und Stiele einen vortheilhaften Einfluss auf Bruch und Geschmack des Bieres ausüben. *L. Aubry.*

**C. J. Lintner:** Zur quantitativen Bestimmung der Bitterstoffe im Hopfen. — Zeitschr. ges. Brauw. 1898, 21, 407—410.

Verf. fand, dass die krystallisirende Lupulinsäure in alkoholischer Lösung unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator titirt werden kann und da auch die Harze sauren Charakter haben, so lag der Gedanke nahe, die Titration zur Bestimmung der Bitterstoffe im Hopfen zu verwenden. Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das eine annähernde Bestimmung der Bitterstoffe gestattet. 10 g Hopfen werden in einem  $\frac{1}{2}$  Liter-Messkolben, der bei 505 ccm mit einer Marke versehen ist, mit 300 ccm Petroläther vom Siedepunkt 30—50° C. während 8 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler ausgekocht. Um gleichmässiges Sieden des Petroläthers zu erreichen, darf der Kolben nur 2—3 cm tief in Wasser von ca. 50° C. eintauchen. Die Kühlung muss eine sehr

gute sein. Nach beendigter Extraktion füllt man sofort bei 17,5° C. mit Petroläther bis zur Marke 505 cem auf und filtrirt durch ein Faltenfilter rasch in eine Stöpselflasche. Zur Titration verwendet man 100 cem des filtrirten Auszuges = 2 g lufttrockenem Hopfen. Man titirt mit alkoholischer (90 Vol.-Proc. Alkohol)  $\frac{1}{10}$  N.-Kalilauge. Da sich die alkoholische Kalilauge mit dem Petroläther nicht mischt, so fügt man vor der Titration 80 cem eines hochprocentigen (96 Vol.-Proc.) Alkohols hinzu und als Indikator 10 Tropfen einer Phenolphthaleinlösung (1:100). Die gelb gefärbte Flüssigkeit wird bis zum deutlichen Stich ins Rothe titirt. Durch einen blinden Versuch wird die für die gleiche Menge Petroläther und Alkohol erforderliche Alkalimenge festgestellt und vom Gesamtverbrauch abgezogen. Es wurde ermittelt, dass 1 Molekül Alkali 1 Molekül Lupulinsäure (Molekulargewicht 400) neutralisirt. Man erhält daher die Menge Bittersäure durch Multiplikation des Normalalkali mit dem Faktor 0,4. Nach diesem Verfahren wurden von 15 Hopfenproben der 1897-er Ernte die nachstehenden Resultate erhalten:

	Trocken- substanz	Bittersäure in der Trockensubstanz
1. Hallertauer Hopfen . . . . .	88,95 %	14,62 %
2. Badischer Hopfen . . . . .	90,31 -	14,62 -
3. Elsässer Hopfen . . . . .	89,62 -	14,50 -
4. Saazer Hopfen . . . . .	89,04 -	14,38 -
5. Kalifornier Hopfen . . . . .	90,09 -	13,98 -
6. Württemberger Hopfen . . . . .	88,75 -	13,96 -
7. Auschaer Rothhopfen (mittel) . . . . .	90,31 -	13,06 -
8. Spalter Hopfen . . . . .	88,37 -	13,00 -
9. Burgunder Hopfen . . . . .	90,12 -	12,76 -
10. Auschaer Rothhopfen (grünlich) . . . . .	87,95 -	12,72 -
11. Gebirgshopfen Hopfen . . . . .	89,08 -	11,54 -
12. Kenter Hopfen . . . . .	89,36 -	10,74 -
13. Auschaer Rothhopfen (licht) . . . . .	87,67 -	9,80 -
14. Altmärker Hopfen . . . . .	88,03 -	7,27 -
15. Auschaer Grünhopfen . . . . .	87,97 -	7,04 -

*L. Aubry.*

**O. Neumann:** Erhalten wir durch die Jodzahl einen Anhalt für das Verhältniss von Hart- und Weichharz in Hopfenharzgemengen? — Wochenschr. Brauerei 1898, 15, 706—707.

Zur Prüfung der Frage wurden Vorversuche gemacht, aus welchen hervorging, dass das Jodadditionsvermögen eines Hopfenharzgemenges mit steigendem Weichharzgehalte zunimmt. Bei den Versuchen zeigte sich der Oelgehalt der Samen des Hopfens störend, weshalb Versuche mit reinem Lupulin erfolgten. Das Harz wurde in so viel Chloroform gelöst, dass 10 cem Harzlösung 0,25 g Harz enthielten. Zu jeder Titrirung wurden 10 cem Harzlösung verwendet. 5 Hopfen ergaben im trockenen Lupulin:

	Aether- extrakt	davon Weichharz	Jodzahl nach Hübl
1. Spalter Hopfen . . . . .	83,5 %	39,5 %	103,3 %
2. Aischgrunder Hopfen . . . . .	85,6 -	51,5 -	154,1 -
3. Elsässer Hopfen . . . . .	91,7 -	44,1 -	145,0 -
4. Neutomischeler Hopfen . . . . .	83,2 -	56,7 -	153,6 -
5. desgl. . . . .	82,5 -	59,9 -	154,6 -

Ein gewisser Parallelismus zwischen Jodzahl und Weichharzgehalt wäre demnach nicht zu verkennen. Zur Feststellung, ob die Jodzahl für Weich- und Hartharz eine gewisse Konstanz aufweist, wurde sowohl für den petrolätherlöslichen, als auch für den petrolätherunlöslichen Antheil des Aetherextraktes der Lupuline der 5 untersuchten Hopfen die Jodzahl gesondert bestimmt, wobei sich ein konstantes Additionsvermögen nicht ergab. Das Jodadditionsvermögen von Hopfenharzgemengen giebt also keinen zuverlässigen Anhalt für das Verhältniss von Hart- und Weichharz im Hopfen.

*L. Aubry.*

**A. Lang:** Kochversuche mit ganzem Hopfen und den getrennten Zerreißbestandtheilen der Hopfenzapfen. — Zeitschr. ges. Brauw. 1898, 21, 391—392.

Ein Hopfen und die Zerreißproben desselben wurden verschieden lange Zeit gekocht, um zu ersehen, wie lange Zeit erforderlich ist, um die wirksamen Extraktbestandtheile aus dem Hopfen durch Kochen auszuziehen. Es hat sich dabei herausgestellt, dass das Lupulin schon nach halbstündigem Kochen nahezu erschöpft ist, auch die Blätter nur einer kurzen Kochung bedürfen, Stengel und Spindeln dagegen einer bedeutend längeren Kochzeit ausgesetzt werden müssen. Bei Verwendung der einzelnen Zerreißproben ist dies für das Hopfenkochen in Brauereien nicht unwesentlich. Man soll die Stengel und Spindeln alsdann früher zugeben und dann erst die Blätter und zuletzt das Lupulin. Der untersuchte Spalter-Stadthopfen gab 80% Blätter, 6,66% Stiele und Spindeln, 9,33% Lupulin und 4,00% Lupulinblätter. Bei einer längsten Kochdauer von 120 Minuten wurden an Wasser abgegeben vom Lupulin 30,7%, von den Blättern 31,8%, von Stengeln und Spindeln 33,0% Extrakt. Die ganzen Hopfenzapfen lieferten 30,1% Extrakt, woraus zu ersehen ist, dass das Zerkleinern der Zapfen für die bessere Ausnutzung vortheilhaft ist.

*L. Aubry.*

**Fr. Wyatt:** Ueber die Zusammensetzung von Hopfenextrakt, wie er im Handel vorkommt, und dessen Werth als Braumaterial vom Standpunkt des praktischen Brauers. — Brauer-Journal 1898, November-Heft, Wochenschr. Brauerei 1898, 15, 626.

Verf. untersuchte einen aus New-Yorker Hopfen im Laboratorium hergestellten Petroläther-Hopfenextrakt und ausserdem noch 13 Hopfenextrakte des Handels und fand, dass die letzteren sich oft sogar sehr wesentlich vom Laboratoriumextrakt unterscheiden. Die amerikanischen Hopfenextrakte werden durch Extraktion des Hopfens mit Petroläther gewonnen und enthalten deshalb nicht den in Petroläther unlöslichen Gerbstoff. Es wird auch sonst vor den Hopfenextrakten gewarnt, welche der Chemiker nur schwer auf ihren Werth prüfen könne und deren Werth unter allen Umständen dem frischen Hopfen nachsteht. Die Analysen ergaben: Wassergehalt 4,82—21,50%, in der Trockensubstanz Asche Spur—1,30%, Blätter, Sand 0—2,13%, unlöslich in Petroläther 0—44,61%, Weichharze 45,40—91,04%.

*L. Aubry.*

**R. Schweitzer:** Ueber die spektrometrische Bieranalyse nach Herkules Tornøe. — Zeitschr. ges. Brauw. 1898, 21, 427—429.

Verf. führte an der Münchner wissenschaftlichen Station für Brauerei eine Versuchsreihe mit einem ausgezeichneten Instrument nach Tornøe aus und veröffentlicht die Resultate dieser Analysen, welche ergaben, dass gegenüber der Destillationsmethode eine bedeutende Zeitersparniss erzielt wird und die Resultate an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lassen. Die gleiche Beobachtung wurde in anderen Laboratorien



gemacht, deren Resultate in derselben Mittheilung vergleichend zusammengestellt sind. Die Analysenfehler für den Alkohol- und Extraktgehalt liegen bei 0,1% und sind meist kleiner. Für die Konzentration der Stammwürze kann, falls die Fehler für den Alkoholgehalt und den Extraktgehalt sich addiren, ausnahmsweise eine Differenz von 0,28 bis 0,32% entstehen. Für den Vergährungsgrad ist die Maximalfehlergrenze 0,5%. Die Fehler werden noch etwas kleiner, wenn man die Extraktprocente der Tornøe'schen Tabelle, welche auf Riiber'sche Extraktprocente berechnet ist, auf Balling'sche Extraktprocente umrechnet.

*L. Aubry.*

## Spirituosen und Essig.

**O. Reinke:** Ueber Branntwein bei Gastwirthen. — Ztschr. Spiritusind. 1898, 21, 437—438.

Sechs bei Gastwirthen entnommene Branntweine enthielten nur 17,94—23,83 Vol.-% Alkohol. Der Gesamttrückstand bewegte sich zwischen 0,07 und 0,16%; der Glührückstand, welcher 0,04—0,05% betrug, deutet auf Verdünnung der Branntweine mit Wässern von ca. 50 g Rückstand in 100 Litern. Sämmtliche Branntweine bezw. die zu denselben benutzten Wässer enthielten Salpetersäure und Chlor. Saccharin wurde nicht gefunden, die meisten Proben enthielten Spuren von Zucker, etwa 100 g in 100 Litern. Eine Probe war zart gefärbt. Einige Proben hatten einen Zusatz von ätherischen Oelen bezw. Rumäther erfahren. Eine Probe war stark fuselhaltig.

*H. Röttger.*

**E. Simonsen:** Vorläufige Resultate der fabrikmässigen Versuche mit Darstellung von Spiritus aus Sägespähnen. — Ztschr. angew. Chem. 1898, 962 bis 966 und 1007—1013.

Verf. veröffentlicht die Resultate der angestellten fabrikmässigen Versuche über seine Methode der Darstellung von Spiritus aus Sägespähnen. Nach Beschreibung der einzelnen Versuche theilt er seine gemachten Erfahrungen betreffs der einzelnen bei der Fabrikation in Frage kommenden Faktoren mit.

*H. Röttger.*

**Ed. Polenske:** Chemische Untersuchung von Branntweinschärfen und Essenzen, die neuerdings zur Herstellung von Qualitätsbranntweinen Verwendung finden. — Arb. Kaiserl. Gesundh. 1898, 14, 684—695.

Aus den Untersuchungen des Verf., die sich auf 97 Proben erstrecken, ist ersichtlich, dass die charakteristischen Eigenschaften dieser Essenzen zunächst in ihrem Gehalt an Schärfe, Fuselöl und Estern zu suchen sind; in zweiter Linie könnten die ätherischen Oele und der Farbstoff genannt werden. Enthält eine Essenz sämmtliche, oder mehrere dieser Substanzen, so tritt gewöhnlich eine davon in den Vordergrund und verleiht der Essenz ihren Charakter. Schärfe- und esterreiche Essenzen sind meist mit Paprikaessenz, Branntweinschärfe, Verstärkungssenz und ähnlich bezeichnet, während vorwiegend fuselreiche Essenzen die Benennungen Kornessenz oder Nordhäuser-Kornbasis tragen.

Der Alkoholgehalt, einschliesslich des aus den Estern entstandenen Alkohols, lag zwischen 11,8 und 77,74 g in 100 ccm. Der Alkohol muss als Lösungsmittel angesprochen werden. 22 Essenzen enthielten 0,3—13 Vol.-% Fuselöl. Eine „Kornfuselöl“ bezeichnete Essenz bestand lediglich aus Fuselöl.

Der Estergehalt — meist Essigsäureäthylester, häufig begleitet von kleineren Mengen Ameisensäureäthylester; öfter fanden sich ausserdem Spuren von Butter-

säureester und Weinbeeröl — schwankte bei 60 Proben zwischen 0,03 und 20,06 g in 100 ccm.

Die Acidität der Essenzen bestand meist aus flüchtigen organischen Säuren, von den nicht hinreichend entsäuerten Estern stammend.

Von ätherischen Oelen wurde sehr häufig das Nelkenöl nachgewiesen, mehrmals wurde das riechende Princip der Veilchenwurzel und ein Gemisch von ätherischen Oelen angetroffen, deren Geruch und Geschmack an Pfefferminz- und Pomeranzenöl erinnerte. Einmal wurden ca. 2,0 g dieser Oele gefunden.

Die Farbe der Essenzen war meist durch die Drogenauszüge, oft auch durch Zuckerkouleur, viermal durch Theerfarbstoffe bedingt.

Das Vanillin, das sehr viele Essenzen enthielten, stammte von der Verwendung von Vanille. Spuren von Vanillin können aus Gewürznelken stammen.

Der Extraktgehalt betrug 0,08 und 10,7 g; hoher Extraktgehalt war gewöhnlich mit hohem Zuckergehalt verbunden.

46 Essenzen enthielten das Harz des spanischen Pfeffers oder verwandter Arten desselben, 15 enthielten Piperin, 3 das Harz der Paradieskörner; eine Essenz stellte einen starken alkoholischen Auszug von Ingwerwurzeln dar.

Die einzelnen Harze konnten gewöhnlich durch die Farbenreaktionen mit konc. Schwefelsäure, konc. Schwefelsäure + Zucker und Eisenchlorid mit Alkohol identificirt werden. Zur Herstellung der Harze für diese Reaktionen wurden 25 — 50 ccm Essenz eingedampft. Dem kalten Rückstand wurden die Harze durch 20 ccm ätznatronhaltiges Wasser entzogen. Piperin wird nur in Spuren gelöst und kann aus dem Rückstande gewonnen werden. Das alkalische Filtrat wird durch Ausschütteln mit Petroläther gereinigt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit 50 ccm Petroläther einmal ausgeschüttelt. Der Rückstand des filtrirten Petroläthers aus saurer Lösung stellte das Material für die folgenden Reaktionen dar:

1. Das sehr scharf schmeckende, röthlich gelbe Harz färbt sich mit Schwefelsäure vorübergehend blau; die anfangs bräunliche Lösung in Schwefelsäure färbt sich vom Rande her hellrosa unter Abscheidung eines violetten Belags. Schwefelsäure und ein Körnchen Zucker lösen ebenso. Die Lösung färbt sich bald vom Rande aus kirschroth: Harz des spanischen Pfeffers.

2. Das hellgelbe Harz löst sich in Schwefelsäure citronengelb; nach einiger Zeit (bis 1 Stde.) entsteht ein grüner Rand, der nach und nach blau wird. Schwefelsäure und Zucker lösen gelb. In einer Minute färbt sich der Rand der Lösung grün, dann blau. Nach mehreren Stunden scheidet sich ein blauer Belag ab: Harz der Paradieskörner und Ingwerwurzeln.

a) Wird das Harz mit einem Tropfen gelber Eisenchloridlösung und dann mit wenigen Tropfen Alkohol betupft, so tritt eine vorübergehende röthlich violette Färbung ein: Harz der Paradieskörner.

b) Eisenchlorid und Alkohol färben grünlichgelb, die Essenz schmeckt und riecht nach Ingwer: Harz der Ingwerwurzel.

Zwecks Prüfung auf Piperin wird der Verdunstungsrückstand der Essenz mit schwefelsäurehaltigem Wasser zerrieben und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform wird mit Kalkhydrat eingetrocknet und dem Rückstande das Piperin mit Benzin oder Chloroform entzogen.

Alkoholische Auszüge der Gewürznelken, sowie des Pimentes gaben, in gleicher Weise behandelt, Rückstände, die bei Benutzung der genannten Reagentien in der

Endreaktion Aehnlichkeit mit den vorstehenden Harzen zeigten; diese Rückstände sind fast farblos, theilweise amorph, schmecken nicht brennend scharf und riechen gewürzhalt.

H. Röttger.

**M. Mansfeld:** Die Beurtheilung von Kognak. — Oester. Chem. Ztg. 1898, 1, 166—167.

Verf. hat sich nach verschiedenen Methoden kleine Mengen Kognak bereitet, diese der chemischen Analyse unterworfen und aus den Ergebnissen Schlussfolgerungen für die Beurtheilung gezogen. Die den nachstehenden Analysen entsprechenden Proben wurden auf folgende Weise gewonnen.

No. 1. Zwei Liter Wein wurden im Glaskolben zweimal über freiem Feuer destillirt.

No. 2. Derselbe Wein einmal im Wasserdampfstrom destillirt.

No. 3. Reste von bei der Analyse nicht beanstandeten Weinproben wurden im Destillirapparat zweimal im Wasserdampfstrom destillirt.

No. 4. Die gesammelten Destillate der Alkoholbestimmung von ca. 80 Weinen, bei denen also bereits eine einmalige Destillation über freiem Feuer vorausgegangen war, wurden zweimal im Wasserdampf destillirt.

Die Analyse dieser Kognakproben ergab:

Bestandtheile	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
Alkohol Vol.-% . . . . .	42,51	39,6	64,34	62,88
g in 100 cem				
Freie Säure (Essigsäure) . . . . .	0,0384	0,0456	0,0576	0,0120
Aldehyd . . . . .	0,0146	0,0156	0,0067	0,0093
Furfurol . . . . .	0,0006	0,0003	0,0001	0,00035
Höhere Alkohole (Amylalkohol) . . . . .	0,1101	0,1446	0,3168	0,1749
Ester . . . . .	0,0854	0,0722	0,2200	0,0757
Auf absoluten Alkohol berechnet: g in 100 cem				
Säuren . . . . .	0,0903	0,1150	0,0895	0,0190
Aldehyd . . . . .	0,0343	0,0396	0,0104	0,0148
Furfurol . . . . .	0,0014	0,0008	0,0001	0,0005
Höhere Alkohole . . . . .	0,2590	0,3650	0,4923	0,2781
Ester . . . . .	0,2009	0,1822	0,3419	0,1203
Summe der Verunreinigungen	0,5859	0,7026	0,9342	0,4327
Procentuales Verhältniss der einzelnen Verunreinigungen				
Säuren . . . . .	15,41%	16,36%	9,58%	4,39%
Aldehyd . . . . .	5,91 -	5,63 -	1,11 -	3,42 -
Furfurol . . . . .	0,24 -	0,10 -	0,01 -	0,11 -
Höhere Alkohole . . . . .	44,20 -	51,94 -	52,69 -	64,27 -
Ester . . . . .	34,24 -	25,97 -	36,59 -	27,81 -
Summe	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
Verhältniss der höheren Alkohole zu den Estern	1,28	2,00	1,44	2,30

Aus diesen Analysen zieht Verf. folgende Schlussfolgerungen:

Jeder Kognak enthält freie Säure, deren Menge abhängig ist von dem Gehalt der verwendeten Weine an flüchtiger Säure. Für die Beurtheilung ist der Säuregehalt von geringerer Bedeutung, ebenso der Gehalt an Aldehyd, der in jedem Kognak vor-

kommt. Furfurol ist ein charakteristischer Bestandtheil desjenigen Kognaks, der über freiem Feuer gewonnen wurde; die Menge desselben ist gering und beträgt meist nicht über 1 mg. Von grösster Wichtigkeit ist der Gehalt an höheren Alkoholen, die nach dem Röse'schen Verfahren ermittelt, als Amylalkohol berechnet wurden. Jeder echte Kognak enthält grössere Mengen von sog. Fuselölen; dieselben können bis zu einem Volumprocent, auf absoluten Alkohol berechnet, betragen. Der Gehalt an Estern ist verhältnissmässig gering. Das Verhältniss der höheren Alkohole zu den Estern ist meist grösser als 1.

Auf Grund der chemischen Analyse lässt sich demnach folgendes Urtheil über eine Kognakprobe fällen:

1. Sämmtliche Verunreinigungen des Alkohols sind im normalen Verhältnisse; das Destillat besitzt Kognakgeruch: Echtes Weindestillat.

2. Sämmtliche Bestandtheile, mit Ausnahme des Alkoholgehaltes, sind erniedrigt, die Verhältnisse untereinander jedoch ungeändert; das Destillat besitzt schwachen Kognakgeruch: Verschnitt mit reinem verdünntem Sprit.

3. Sämmtliche Verunreinigungen sind vorhanden, vielleicht sogar theilweise erhöht; das Destillat besitzt keinen Kognakgeruch, sondern einen fuseligen Geruch nach Kartoffel- oder Melassespiritus: Verschnitt mit unreinem Sprit.

4. Die chemische Zusammensetzung ist unverändert. Furfurol und höhere Alkohole sind erniedrigt oder fehlen gänzlich, der Gehalt an Estern ist bedeutend erhöht: Kunstprodukt, hergestellt aus Sprit und Essenzen, welche meist grössere Mengen von Oenanthäther enthalten.

*II. Röttger.*

**A. Trillat:** Nachweis und Bestimmung von Methylalkohol in Aethylalkohol. — Compt. rend. 1898, 127, 232—234.

**P. Petit:** Einige neue Verfahren in der Spiritusfabrikation. — Monit. scientif. 1898 [4], 12, I, 244—248.

**Hanow:** Ueber Fortschritte in der Spiritus- und Hefe-Fabrikation. — Chem. Ztg. 1898, 22, 926—927 und 934—937.

**Norbert Lorenz R. v. Liburnan:** Sprit, Spirituosen (Trinkbranntweine und Liqueure), Speiseessig. Kapitel IX der Entwürfe für den Codex alimentarius Austriacus. — Oesterr. Chem. Ztg. 1898, 1, 133—137.

#### Patente.

**Auguste Collette Fils und Auguste Boldin** in Seclin, Dep. Nord, Frankreich: Verfahren zur Gewinnung von Alkohol aus stärkehaltigem Material mittels Mucedineen. D. R. P. 100 129 vom 28. Januar 1898; Zusatz-P. zu 99 253 vom 31. August 1897. — Patentbl. 1898, 19, 905.

Der Hefezusatz nach dem Hauptpatente, dessen Wirkung hauptsächlich in einer Kohlensäureentwicklung besteht, wird ganz oder theilweise durch Einleiten von Kohlensäure ersetzt.

*A. Bömer.*

## Gesetze, Gesetz-Entwürfe, Verordnungen u. s. w., Gerichts-Entscheidungen.

### Wurst.

**Preussen. Stadt Aachen. Polizei-Verordnung** vom 5. December 1898. — Veröffentl. Kaiserl. Gesundh. 1899, 151.

Der Zusatz an Mehl, Stärke, Backwaaren und gleichartigen Bindemitteln, mit Ausnahme von magerem Kalbfleisch, darf bei gekochter Fleisch- und geräucherter Bratwurst, roh oder