

Zeitschrift für angewandte Chemie

1890. Heft 10.

Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung von Würze und Bier.

Von
Dr. H. Eliön.

Mit Untersuchungen beschäftigt, welche eine genaue Kenntniss des Gewichtes trocknen Extracts in Würze und Bier forderten, habe ich schon seit einigen Jahren ein Verfahren angewandt, welches es gestattet, diese höchst wichtige Bestimmung mit der erforderlichen Sicherheit durchzuführen. Ich hatte die Absicht, dieselbe mit den genannten Untersuchungen nach deren Abschluss zu veröffentlichen, ein kürzlich erschienener Aufsatz von Riiber (S. 314), veranlasst mich aber, einen Theil der erhaltenen Resultate schon jetzt hier mitzutheilen.

1. Die Extract-Bestimmung.

Diese stützt sich auf das Trocknen des Extractes im trocknen Luftstrom von sehr geringer Dichte bei 97°. Das Verfahren selbst ist nicht neu; nach einer Mittheilung von Schulze¹⁾ soll es schon von Schwachhöfer (1875) empfohlen sein und bekanntlich finden sich Vacuum-Trockenapparate verschiedener Form bereits längere Zeit im Handel vor. Es ist daher auffallend, dass die Methode sich nicht schon längst allgemein verbreitet hat.

Der von mir benutzte Apparat ist ein horizontaler Cylinder mit Mantel. Der mit Schaugläsern versehene Cylinder wird luftdicht geschlossen und mit Hülfe einer Wasserstrahlpumpe evacuirt. Um alle Feuchtigkeit zu vertreiben, wird zu gleicher Zeit ein langsamer Strom durch Schwefelsäure getrockneter Luft zugeführt. Im Mantel kann Wasser gekocht oder Dampf eingeleitet werden. Da hier Dampf zur Verfügung steht, wurde letztere Methode angewandt, die Temperatur im Innern des Cylinders blieb dann constant 96° bis 97°.

Zum Trocknen dienen Wägegläschen mit gut eingeschliffenem Stopfen und flachem Boden. Dieselben haben keinen Hals, 40 mm

Durchmesser, 35 mm Höhe, bilden also in geöffnetem Zustande ein nicht hohes weites Gefäss, in welchem die Luftbewegung nicht gehemmt wird. Sie wurden von C. Desaga in Heidelberg nach meiner Angabe in guter Ausführung geliefert. Eine grosse Zahl derselben findet zu gleicher Zeit im Apparat Platz.

Soll eine Extractbestimmung mit Würze oder Bier stattfinden, so darf selbstverständlich nicht sogleich völlig evacuirt werden, was mit Hülfe der eingeführten Luft leicht zu erfüllen ist. Der Luftzutritt wird mit einem Schraubenhahn sehr genau geregelt und es gelingt hierdurch, bei einigermassen constantem Wasserdruck, in kurzer Zeit auf jedes gewünschte Vacuum einzustellen. Gewöhnlich wurde anfänglich bis auf 250 mm evacuirt, ohne die Luft zu trocknen; nachdem das meiste Wasser verdunstet war, wurde nur so wenig getrocknete Luft zugelassen, dass der Druck 35 bis 45 mm betrug. Die feuchte Masse bläht sich gewöhnlich etwas auf, was sich, wenn die Extractmenge nicht zu gross ist, ohne Gefahr vollzieht und zum schnellen Trocknen beiträgt.

Da es von früheren Beobachtern als festgestellt betrachtet wird, dass der Extract bei 97° (im trocknen Luftstrom) weitgehend zersetzt wird²⁾, so war es vorher erforderlich zu beweisen, dass bei der hier eingehaltenen Bedingung eine Zersetzung nicht oder wenigstens nicht in dem Maasse stattfindet, dass sie auf die erhaltenen Resultate störend wirkt. Eine derartige Zersetzung war schon nach den ersten Versuchen als wenig wahrscheinlich zu betrachten, da in verhältnissmässig kurzer Zeit Gewichtsconstanz eintritt. Um darüber aber mehr Sicherheit zu gewinnen, wurden folgende Proben angestellt.

I. Eine ungehopfte Würze von $d_{15}^{15} = 1,04327$ spec. Gew. wurde in verdünnter Lösung mit Salzsäure 3 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt und die gebildete Dextrose nach Allihn mittels Fehling'scher Lösung bestimmt. 10 g Würze lieferten 0,995 g Dextrose. Zwei Extractbestimmungen nach der angegebenen Methode ausgeführt ergaben 10,47 bez. 10,45 Proc. Trockenextract. Mittel 10,46 Proc. Der Trockenextract wurde wieder in Wasser gelöst, in verdünnter Lösung

¹⁾ Bayerische Bierbrauer 1877. S. 5. (Die Original-Abhandlung steht mir leider nicht zu Gebote.)

²⁾ Griessmayer. Bayer. Bierbr. 1877 S. 33. Schulze, Z. f. d. ges. Brauw. 1878 S. 19.

mit Salzsäure 3 Stunden lang im Wasserbade erhitzt und die gebildete Dextrose mittels Fehling'scher Lösung bestimmt. Gefunden wurde jetzt für 10 g Würze 0,984 g Dextrose.

II. Bier wurde durch Eindampfen bis auf $\frac{1}{3}$ seines Volums von Alkohol befreit und der Rückstand mit Wasser auf das ursprüngliche Gewicht verdünnt. 10 g dieser Flüssigkeit = 10 g Bier lieferten mit Fehling'scher Lösung (nach der Reduction im Wasserstoffstrom) 0,146 g Kupfer. Drei Extractbestimmungen ergaben 5,683—5,677—5,683, im Mittel 5,68 Proc. Trockenextract. Der Trockenextract von 10 g Bier wieder in Wasser gelöst und mit Fehling'scher Lösung behandelt lieferte jetzt (nach der Reduction im Wasserstoffstrom) 0,143 g Kupfer.

III. Bier wurde durch theilweises Eindampfen von Alkohol befreit, sodann mit Wasser das ursprüngliche Gewicht wiederhergestellt. Das spec. Gew. dieser Flüssigkeit wurde zu 1,0231, der Extractgehalt zu 5,61 Proc. gefunden. Der Trockenextract wurde in so viel Wasser gelöst, dass wieder eine Lösung mit 5,61 Proc. Extract entstehen musste, deren specifisches Gewicht zu 1,0229 gefunden wurde.

Bei der Beurtheilung dieser Resultate ist zu berücksichtigen, dass die Kupferreduction bei Würze nicht als sehr scharfe Bestimmung angesehen werden kann. Wer öfters Gelegenheit hatte, vergleichende Bestimmungen auszuführen, wird erfahren haben, dass bei genauer Einhaltung derselben Methode sehr oft recht gut übereinstimmende Zahlen erhalten werden, doch kommt es manchmal auch vor, dass durch geringe Unterschiede in der Ausführung der Bestimmung, welche nicht wohl zu vermeiden sind, Differenzen auftreten, die wenig geeignet sind, ein festes Vertrauen zu der grossen Genauigkeit der Methode zu erregen, wenigstens keine, die mehr als 1 Proc. beträgt. Es würde darum gewagt erscheinen, die erhaltenen kleinen Differenzen auf Rechnung einer Zersetzung zu stellen. Mit Absicht wurde die zweite und dritte Bestimmung mit Bierextract und nicht mit Würze ausgeführt, um eine etwaige Zersetzung deutlicher hervortreten zu lassen, da der Hauptbestandtheil der Würze, die Maltose, sich bekanntlich auf die angegebene Weise trocknen lässt, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden. Da sich nun ergeben hat, dass auch die übrigen Würzebestandtheile jedenfalls nur eine höchst geringe Zersetzung erleiden, wenn diese überhaupt stattfindet, schien es mir nicht rathsam, die Versuchsbedingungen durch Anwendung einer niedrigeren Trocknungstemperatur zu ändern, wobei wieder die Gefahr nicht ausgeschlossen sein würde, dass Spuren Wasser zurückblieben.

Die Extractbestimmung nach der angegebenen Methode gibt immer Werthe, welche

unter sich sehr nahe übereinstimmen. Es wurde immer so lange getrocknet, bis nach 4 bis 5 Stunden keine weitere Gewichtsabnahme mehr stattfand, was gewöhnlich in 10 bis 15 Stunden erreicht wurde. Es ist wohl kaum nöthig zu bemerken, dass beim Abstellen des Apparates stets zuvor getrocknete Luft eingelassen, die Wägeglocken schnell geschlossen und bis zum Erkalten in den Exsiccator gestellt wurden. Als Beispiele sind einige Parallelbestimmungen angeführt:

Nummer der Würze	Speci- fisches Gewicht	Würze g	Extract g	Extract Proc.	Mittel Proc.
27	1,04513	4,1338	0,4490	10,862	10,86
27	1,04513	2,1065	0,2287	10,857	
37	1,02254	4,0654	0,2245	5,522	5,53
37	1,02254	8,0916	0,4482	5,539	
5	1,08475	1,0875	0,2140	19,678	19,69
5	1,08475	2,1223	0,4180	19,700	
9	1,07318	2,0817	0,3565	17,125	17,13
9	1,07318	2,0990	0,3598	17,142	
12	1,06624	3,1620	0,4938	15,617	15,62
12	1,06624	2,1313	0,3331	15,629	

Ein Blick auf diese Tabelle lässt ersehen, dass der gefundene Procentgehalt Trockenextract viel geringer ist als die Tabellen von Schulze und Ostermann³⁾ und von Balling⁴⁾ für ein entsprechendes spec. Gew. angeben. Schulze hat seine Bestimmungen bekanntlich bei 70 bis 75° im Wasserbadkasten bei gewöhnlichem Druck ausgeführt. Unter diesen Umständen verliert die Maltose, wie von mir angestellte Versuche ergaben, ihr Mol. Krystallwasser nicht, während dies im Vacuum bei 97° fortgeht. Das Krystallwasser der Maltose genügt aber nicht, um den hier gefundenen kleineren Extractgehalt zu erklären; z. B. eine Würze $d_{15}^{15} = 1,05659$ spec. Gew. enthält nach Schulze's Tabelle 14,26 Proc. Extract. Durch directe Bestimmung des Trockenextractes wurde gefunden 13,46 Proc. In 100 g Würze waren 8,25 g wasserfreie Maltose enthalten, diese bindet 0,434 g Krystallwasser, während die Differenz 0,800 beträgt. Hieraus folgt, dass die übrigen Bestandtheile des nach Schulze getrockneten Extractes noch 0,366 g Wasser enthalten müssen. Wenn nun auch wie „in den Vereinbarungen der Freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie 1885 S. 136“ bemerkt wird, die Maltose bei der Gährung 1 Mol. Wasser aufnimmt und es deshalb gleichgültig ist, ob die Maltose wasserfrei oder mit 1 Mol. Krystall-

³⁾ Z. für das ges. Brauw. 1878 S. 248; 1883 S. 10.

⁴⁾ Die Bierbrauerei. 3. Aufl. 1865. S. 128.

wasser im Extract enthalten ist, so gilt dies doch nicht von den übrigen Extractbestandtheilen, welche der Gährung nicht unterworfen sind. Es ist deshalb unbedingt nothwendig, falls man die bis jetzt noch sehr mangelhafte Untersuchungsmethode der Würze verbessern und den Vorgang der Gährung genauer verfolgen will, den Extractgehalt der Würze stets in Trockenextract auszudrücken.

Die directe Extractbestimmung in Würze und Bier ist nach der beschriebenen Methode mit relativ geringer Mühe durchzuführen; zwar werden die Resultate nicht in so kurzer Zeit erhalten wie nach der indirecten Methode, die erforderliche Arbeitszeit ist aber kaum eine grössere, besonders da bei der indirecten Methode die Bestimmung des spec. Gew. mit der grössten Sorgfalt geschehen muss. Für die Fälle aber, wo keine sehr grosse Genauigkeit gefordert wird und besonders für die Praxis ist es erwünscht, eine Extracttabelle zu besitzen, welche, sei es auch annähernd, den Gehalt Trockenextract aus dem spec. Gew. ableiten lässt. Das Aufstellen einer derartigen Tabelle, welche für Würze und Bier von verschiedener Zusammenstellung zutrifft, ist eine sehr zeitraubende Arbeit. Die Fehler, welche an der Extractbestimmung selbst haften, zusammen mit den unvermeidlichen Fehlern in der Bestimmung des spec. Gewichtes machen es schwer, das Gesetz zu entdecken, nach welchem Extractgehalt und spec. Gew. zusammenhängen.

Eine Würze von $d_{15}^{15} = 1,05985$ spec. Gew. enthält in 100 cc 15 g Trockenextract, d. h. 1 g Trockenextract erhöht bei dieser Concentration das spec. Gew. des Wassers mit 399 Einheiten in der fünften Decimale⁵⁾. Bestimmt man diesen Factor für Würzen mit 1 bis 25 g Extract in 100 cc, so findet man ihn für stärkere Würzen kleiner, für schwächere grösser. Die Differenzen sind aber so klein, dass man geneigt sein könnte, sie Versuchsfehlern zuzuschreiben; um so schwieriger wird es, wenn es darauf ankommt festzustellen, auf welche Weise dieser Factor sich mit der Concentration ändert.

Aus einer sehr grossen Zahl von Versuchen, wobei nicht nur der Extract direct bestimmt, sondern auch die gewogene Würze mit gewogenen Mengen Wasser verdünnt wurde, habe ich als wahrscheinliche Werthe für den genannten Factor folgende abgeleitet und daraus das zugehörige spec. Gew. der

Würze bei 15° bezogen, auf Wasser von 15° berechnet.

Extract in 100 cc Würze bei 15°	Factor	Berechnetes spec. Gew. d_{15}^{15}
25	397,0	1,09925
20	398,0	1,07960
15	399,0	1,05985
10	400,0	1,04000
5	401,0	1,02005
1	401,8	1,004018

Auf ähnliche Weise wurde für die zwischenliegenden Werthe 24 g, 23 g u. s. w. mittels der Factoren 397,2, 397,4 u. s. w. das entsprechende spec. Gew. berechnet und aus den erhaltenen Zahlen wurde durch Interpolation nachfolgende Extracttabelle berechnet, wobei die spec. Gew. um eine Einheit in der vierten Decimale abnehmen. Ohne behaupten zu wollen, dass durch diese Tabelle die Abhängigkeit von Extract und spec. Gew. endgültig festgestellt ist, muss doch angenommen werden, dass das wirkliche Gesetz nur sehr wenig von dem hier zum Ausdruck gebrachten abweichen kann, da eine Prüfung, wozu mehr als 50 Extractbestimmungen ausgeführt wurden, die Brauchbarkeit der Tabelle bewiesen hat. Damit man den Grad der Genauigkeit besser beurteilen kann, sind diese Controlbestimmungen in Tabelle S. 297 mitgetheilt. Besonders sei darauf hingewiesen, dass die Prüfung mit Würzen von verschiedenem Ursprung und Zusammenstellung ausgeführt wurde.

(Tabellen s. S. 294 bis 298.)

Rotterdam, April 1890.

Laboratorium der Heineken Brauerei-Gesellschaft.

Zur volumetrischen Bestimmung der Thonerde im Natriumaluminat und anderen Verbindungen desselben.

Von

G. Lunge.

In dieser Zeitschrift Heft 8 (S. 227) habe ich eine kurze Notiz über die Analyse des Natriumaluminates für technische Zwecke gegeben. Ich hatte dabei übersehen, dass das von mir angegebene Verfahren schon von Cross und Bevan vorgeschlagen worden ist, allerdings versteckt in einer einzigen Zeile eines langen Aufsatzes über den Vortheil der Verwendung von reinem Ätznatron (J. Soc. Ind. 1889

⁵⁾ Auf ähnliche Weise bestimmten O'Sullivan (J. Chem. Soc. 1876, II. S. 125) und Brown und Heron (J. Chem. Soc. 1879 S. 596) die feste Substanz der Stärke-Umwandlungsproducte.