

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1890. Heft 11.

## Beiträge zur Kenntniss der Zusammensetzung von Würze und Bier.

Von

Dr. H. Elion.

2.

### A. Die Maltosebestimmung in Würze und Bier.

Die Bestimmung der Maltose in Würze und Bier wird noch allgemein so ausgeführt, dass das Reductionsvermögen mittels Fehling'scher Lösung bestimmt und kurzweg in Maltose umgerechnet wird, obgleich es bekannt ist, dass auch andere Stoffe in genannten Flüssigkeiten die Reduction beeinflussen.

Eine Vergleichung der im Brauereibetrieb erhaltenen Resultate mit auf diese Weise untersuchten Würzen hat ergeben, dass eine solche Bestimmung des Reductionsvermögens völlig ungenügend ist, um einen Einblick in die Zusammensetzung der Würze und des daraus entstandenen Bieres zu gewinnen. Ich war darum bemüht, eine Methode auszuarbeiten, welche es gestattet, die vorhandene Menge wirklicher Maltose in Würze und Bier mit genügender Schärfe zu bestimmen. Die mit dieser Methode erhaltenen Resultate lassen keinen Zweifel, dass die bis jetzt gebräuchliche Weise, die Maltose aus der Reduction zu bestimmen, nur wenig Werth besitzt.

Ein Kölbchen, mit Pasteur'schem Aufsatz versehen und etwa zur Hälfte mit sterilisirter Würze gefüllt, wird mit einer Spur einer Reincultur von *Saccharomyces cerevisiae*<sup>1)</sup> geimpft und bei 25° zur Gärung hingestellt. Die Hefe entwickelt sich, nach etwa 2 Tagen ist die Würze in starker Gärung, welche dann allmählich abnimmt und zuletzt völlig aufhört. Wird, wenn dies der Fall, die Flüssigkeit auf das Reductionsvermögen untersucht, so ist dieses nicht verschwunden, es sind also noch Stoffe vorhanden, welche Fehling'sche Lösung reduciren.

Es fragt sich nun:

1. Ist der vergohrene Zucker nur Maltose?
2. Befindet sich noch Maltose unter diesem reducirenden Rest?

Um hierauf eine Antwort zu bekommen, wurde eine bestimmte Menge Würze in angegebener Weise der Gärung unterworfen. Das erhaltene Bier wurde von der Hefe filtrirt, die Hefe ausgewaschen, das Filtrat durch Eindampfen von Alkohol befreit und der Rest mit destillirtem Wasser auf das ursprüngliche Gewicht der Würze verdünnt. Mit der Würze und dem entalkoholisirten Bier wurden nun folgende Bestimmungen ausgeführt:

1. Specificisches Gewicht.
2. Extractbestimmung nach der S. 291 d. Z. beschriebenen Methode.
3. Reductionsvermögen, ausgeführt wie eine gewichtsanalytische Maltosebestimmung mit Fehling'scher Lösung.
4. Bestimmung der mit verdünnter Salzsäure gebildeten Dextrose nach Allihn.

Durch eine Vergleichung der so erhaltenen Resultate konnte festgestellt werden, in wie fern der vergohrene Zucker als Maltose aufzufassen ist, vorausgesetzt, dass die übrigen hier bestimmten Stoffe während der Gärung keiner Umwandlung unterliegen.

Im Folgenden sind die Resultate einiger derartiger Versuche mit Würze mitgetheilt.

#### I.

Vor der Gärung	21 Tage nach der Aussaat		36 Tage nach der Aussaat		Differenz
	A.	B.	A.	B.	
Spec. Gew.	1,05613	1,02290	1,02295	—	—
Extract	13,33	5,55	5,58	7,78	7,75
Reduction	8,964	1,259	1,267	7,71	7,70
Dextrose	12,782	4,885	4,823	7,90	7,96

#### II.

Vor der Gärung	18 Tage nach der Aussaat		Differenz
	A.	B.	
Spec. Gew.	1,04327	1,01542	—
Extract	10,46	3,690	6,77
Reduction	7,338	0,716	6,62
Dextrose	9,953	3,150	6,80

#### III.

Vor der Gärung	17 Tage nach der Aussaat		Differenz
	A.	B.	
Spec. Gew.	1,05659	1,02144	—
Extract	13,46	5,21	8,25
Reduction	9,433	1,208	8,23
Dextrose	13,098	4,514	8,58

<sup>1)</sup> Nach der Hansen'schen Methode gezüchtet.

## IV.

Vor der Gährung	23 Tage nach der Aussaat A.	26 T. nach d. Aussaat B.	360 T. nach der Aussaat C.	Differenz		
				A.	B.	C.
Spec. Gew.	1,05542	1,02312	1,02319	1,02281		
Extract <sup>2)</sup>	13,88	5,68	5,67	5,52	8,20	8,21
Reduction	9,261	1,293	1,316	1,28	7,97	7,95
Dextrose	13,309	4,885	4,956	—	8,42	8,35

## V.

Vor der Gährung	35 Tage nach der Aussaat	Differenz			
			A.	B.	C.
Spec. Gew.	1,05885	1,01941	—		
Extract <sup>3)</sup>	13,93	4,75 <sup>2)</sup>	9,18		
Reduction	10,645	1,151	9,49		
Dextrose	13,147	3,778	9,37		

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, dass die Abnahme des Trockenextractes bei der Gährung fast ganz der Verminderung des Reductionsvermögens und der mit Salzsäure gebildeten Dextrose entspricht, falls beide in Maltose ausgedrückt werden. Hieraus ergibt sich, dass der durch Gährung verschwundene Stoff ganz oder doch fast ausschliesslich aus Maltose bestehen muss<sup>4)</sup>. Man kann also auf diese Weise nach drei verschiedenen Methoden den Maltosegehalt der Würze berechnen, wie folgende Tabelle übersichtlich darstellt:

	Maltose in 100 g Würze berechnet aus		
	Extractdifferenz	Reductionsdiff.	Dextrosoff.
I A	7,78	7,71	7,51
I B	7,75	7,70	7,56
II	6,77	6,62	6,46
III	8,25	8,23	8,15
IV A <sup>5)</sup>	8,20	7,97	8,00
IV B	8,21	7,95	7,93
IV C	8,36	8,02	—
V	9,18	9,49	8,90

Die Resultate in IV C sind nicht direct mit denen in IV A und B vergleichbar, weil diese Gährprobe ungefähr ein Jahr bei 25° fortgeführt wurde. Es wurde dadurch die Sicherheit erhalten, dass der reducirende Rest, welcher immer nach der Gährung übrig bleibt, nicht auf unzeitige Unterbrechung der Gährung zurückzuführen ist. Während dieser Zeit lebt aber die Hefe aërobisch, an der

<sup>2)</sup> Dieser Versuch geschah mit 100 cc Würze, deren Extractgehalt aus dem spec. Gew. nach der Tabelle berechnet wurde. Die Gährproben wurden aber auf 100 g gebracht und der Extract direct bestimmt.

<sup>3)</sup> Extract aus dem spec. Gew. nach der Tabelle berechnet.

<sup>4)</sup> Andere Zuckerarten, deren Anwesenheit in kleiner Menge nicht ausgeschlossen ist, können also unberücksichtigt bleiben.

<sup>5)</sup> Die Zahlen beziehen sich hier auf 100 cc Würze.

Oberfläche der Flüssigkeit; es ist somit erklärlich, dass hier die Extractdifferenz etwas grösser gefunden wurde. Es wäre unmöglich gewesen, diesen Versuch so lange fortzusetzen, wenn nicht mit reincultivirter Hefe unter Ausschluss der Infection gearbeitet wurde. Dies ist aber eine Hauptbedingung auch für die kürzer ausführbaren Gährproben. Wenn nämlich neben Sacchar. cerevisiae andere Organismen, sei es auch in geringer Menge, vorkommen, so ist die Gefahr nicht ausgeschlossen, dass diese die nicht gährungsfähigen Stoffe, theilweise unter Bildung von Maltose oder anderen gährungsfähigen Producten zersetzen oder dieselben bei ihrer Entwicklung verbrauchen, was zu groben Täuschungen Veranlassung geben würde. Der Unterschied zwischen der im Vorigen beschriebenen Methode und der schon längst gebräuchlichen, den Zucker durch Gährung zu bestimmen, ist denn auch, was die Gährung selbst betrifft, hauptsächlich das Arbeiten mit reincultivirter Hefe und die Benutzung von nur geringen Spuren derselben<sup>6)</sup>.

Im Vorigen wurde auf drei verschiedene Weisen die wirkliche Maltose in Würze bestimmt. Es scheint mir, dass die Bestimmung aus der Extractdifferenz am meisten Vertrauen verdient, da die Fehlerquellen hier die geringsten sind. Es wurde dabei die gebildete Hefe nicht in Rechnung gebracht, in Folge dessen wird der Maltosegehalt auf diese Weise etwas zu hoch gefunden. Nach den Versuchen von Pasteur<sup>7)</sup> dient ein Theil des Zuckers zur Bildung der Hefe und dieser Theil kann, da die Hefe abfiltrirt wird, zu keinem Fehler Veranlassung geben; es tragen aber noch andere Stoffe an dem Aufbau der Zelle bei, und diese sind Ursache, dass die Extractdifferenz etwas zu gross gefunden wird. Für die Brauereipraxis fällt dies nicht schwer in's Gewicht, da auch dabei eine starke Vermehrung von Hefe stattfindet, wenn es aber darauf ankommt, so genau als möglich die wirklich vorhandene Maltose zu bestimmen, so ist es erwünscht, eine Correction anzubringen. Versuche um die Grösse dieser Correction zu bestimmen, sind noch im Gange. Zu einer vorläufigen

<sup>6)</sup> Bekanntlich ein von Pasteur sehr oft angewandtes Verfahren.

<sup>7)</sup> Mémoire sur la fermentation alcoolique. Annal. de chim. et de phys. 3. 58 S. 323.

Schätzung genügen vielleicht nachstehende Ergebnisse.

10 g gut ausgewaschene und sehr trocken gepresste Hefe wurden mit 100 cc Wasser gekocht und filtrirt. Diese Flüssigkeit, welche bekanntlich eine sehr gute Nährlösung bildet, enthielt in 100 cc 0,632 g Trockensubstanz. Mit Hilfe dieser Flüssigkeit ist man im Stande, die oben beschriebene Maltosebestimmung durch Gärung auch dann anzuwenden, wenn die für die Hefebildung nothwendigen Stoffe nicht anwesend sind, wie z. B. bei mittels Diastase erhaltenen Umwandlungsproducten der Stärke. Es wurde nun eine 10 proc. Kandiszuckerlösung mit wechselnden Mengen dieser Nährlösung versehen, sterilisiert und mit einer Spur einer Reincultur von *Sacchar. cerevisiae* geimpft. Nachdem die Gärung bei 25° aufgehalten war, wurde die Flüssigkeit analysirt; 5 cc der Nährlösung, enthaltend 0,0316 g Trockensubstanz, genügten, um 5 g Zucker zur Vergärung zu bringen d. i. auf 100 g Zucker 0,6 g Trockensubstanz. Die ganze Masse der Trockensubstanz wird aber nicht in der Hefe festgelegt, man wird daher wahrscheinlich nicht sehr weit von der Wahrheit entfernt sein, wenn man annimmt, dass für 100 g vergohrner Zucker ± 0,3 g Nichtzucker der Lösung entzogen wird. Durch diese Correction werden die erhaltenen Zahlen nicht beträchtlich geändert, sie wurde daher für die Würzeuntersuchung vorläufig nicht angebracht. Streng genommen werden bei der alkoholischen Gärung von Würze noch kleine Mengen Hopfenbestandtheile ausgeschieden, diese können aber ohne wesentliche Fehler vernachlässigt werden. Wird keine grosse Genauigkeit gefordert, so kann der Extractgehalt aus dem specifischen Gewicht mit Hilfe der S. 294 angegebenen Tabelle abgeleitet werden. Dies geschah bei den vorigen Versuchen für die Würze in IV, für die Würze und das entalkoholisirte Bier in V.

Die zweite Art, den Maltosegehalt aus der Abnahme der Reduction bei der Gärung abzuleiten, scheint mir etwas weniger verlässlich wie die erste. Wie schon bemerkt, ist die Bestimmung mit Fehling'scher Lösung bei Würze nicht sehr scharf; wenn überdies das Verhältniss von Maltose und anderen reducirenden Stoffen so sehr wechselt wie in dem vorliegenden Fall, sind die Resultate mit Vorsicht zu benutzen.

Dasselbe gilt von der Umwandlung mit Salzsäure und darauffolgender Dextrosebestimmung. Berechnet man in den angeführten Versuchen die Menge Dextrose, welche bei der Umwandlung mit Salzsäure aus der vorhandenen Maltose entsteht und subtrahirt

diese von der aus der Würze entstandenen Dextrose, so findet man die Dextrose, welche von der Nichtmaltose geliefert wird. Vergleicht man diese letzten Werthe vor und nach der Gärung, so findet man:

	Dextrose von der Nicht-Maltose geliefert.		Nach der Gärung
	Vor der Gärung	Nach der Gärung	
	A Berechnet mit der aus der Extractdifferenz gefundenen Maltose	B Berechnet mit der aus der Reduktionsdifferenz gefundenen Maltose	
I A	4,59	4,67	4,885
I B	4,62	4,68	4,823
II	2,83	2,99	3,150
III	4,41	4,44	4,514
IV A	4,66 <sup>8)</sup>	4,92	4,885
IV B	4,65	4,94	4,923
V	3,46 <sup>8)</sup>	3,16	3,778

In den meisten Fällen wird also nach der Gärung mehr gefunden, was sehr wahrscheinlich nur auf Rechnung der wechselnden Versuchsbedingungen zu stellen ist. Diese Differenzen dürften wohl geeignet sein, die oben entwickelte Ansicht zu stützen.

Die Bestimmung der Maltose nach der angegebenen Methode kann nur Werth haben, wenn in dem unvergohrenen Rest sich keine Maltose mehr vorfindet. Dass dies wirklich der Fall ist, wurde auf folgende Weise abgeleitet. Zwei Körbchen mit gleichen Mengen vorher analysirter Würze wurden der Gärung unterworfen. In das eine war aber vorher noch eine bestimmte Menge (etwa 2 g) Maltose aufgelöst. Als nach der Gärung die Flüssigkeit von beiden Körbchen untersucht wurde, war kein wesentlicher Unterschied bemerkbar. Die zugefügte Maltose war also mit vergohren. Dies beweist, dass das Zurückbleiben von reducirenden Körpern nicht etwa durch den Alkohol, das Fehlen von Nahrung, von Sauerstoff oder derartige Ursachen verursacht sein kann, vielmehr muss angenommen werden, dass die zurückbleibende Reduction nicht von Maltose herführt. Der Versuch wurde noch auf andere Weise eingerichtet. Die unter I A und B schon beschriebenen Gärversuche wurden zu gleicher Zeit mit 100 g derselben Würze angestellt. Nach 21 Tagen wurde I A analysirt; 4 Tage später wurde in das andere Körbchen, worin keine Spur von Kohlensäureentwicklung mehr bemerkbar war, eine sterilisirte Lösung von 2,014 g Maltose in Wasser mit der nötigen Vorsicht eingebracht. Ein Tag später war die Gärung wieder in vollem Gang. Das Körbchen blieb jetzt noch 11 Tage bei 25° stehen und lieferte dann

<sup>8)</sup> Es sei daran erinnert, dass in den Versuchen IV und V der Extract nicht direct bestimmt wurde.

die in I B mitgetheilten Resultate, die kaum von I A abweichen.

Auf Grund dieser Versuche muss angenommen werden, dass der reducirende Rest keine Maltose enthält.

Der Fall ist aber denkbar, dass eine Würze eine ungenügende Menge Nahrung zum Aufbau der Hefe enthält, bei möglichem Zweifel ist es also nothwendig, Parallelbestimmungen auszuführen, wobei entweder zu der einen noch Maltose oder eine aus Hefe bereitete Nährösung zugegeben wird.

Berechnet man in den hiervon untersuchten Würzen den wirklichen Maltosegehalt in Procenten des Trockenextractes, den scheinbaren Maltosegehalt nach der Reduction mit Fehling'scher Lösung und die wirkliche Maltose auf 100 scheinbare so ergibt sich:

	Wirkliche Maltose		Scheinbare Maltose nach der Kupferreduktion	Wirkl. Maltose auf 100 scheinbare	
	Nach Extractdifferenz	Nach Reduktionsdifferenz		Nach Extractdifferenz	Nach Reduktionsdifferenz
I A	58,4	57,8	67,2	86,9	86,0
I B	58,1	57,8	67,2	86,5	86,0
II	64,7	63,3	70,2	92,2	90,2
III	61,3	61,1	70,1	87,4	87,2
IV A	59,1	57,4	66,7	88,6	86,0
IV B	59,2	57,3	66,7	88,8	85,9
V	65,9	68,1	76,4	86,3	89,1

Man sieht hieraus, dass wenn die Maltose der Würze aus der Reduction mit Fehling'scher Lösung berechnet wird, wie es bisher üblich war, viel zu hohe Werthe erhalten werden, so dass diese Methode daher nicht geeignet ist, die Zusammenstellung der Würze kennen zu lernen.

Mehr Werth hat es, wenn von dem bei der Gährprobe zurückbleibenden Rest das Reduktionsvermögen bestimmt wird. In dem angeführten Beispiele lieferte dies folgende Resultate auf 100 Extract berechnet:

Reduktionsvermögen des nach der Gährung zurückbleibenden Trockenextractes						
I A	I B	II	III	IV A	IV B	V
22,7	22,7	19,4	23,2	22,8	23,2	24,3

Eine Vergleichung dieser Zahlen ist sehr geeignet, über die Zusammensetzung der Würze näheren Aufschluss zu geben; es ist ein erster Schritt, um die zwischen Maltose und nicht reducirenden Dextrine liegenden Bestandtheile näher zu bestimmen.

Dieselbe Methode, welche bei Würze angewandt wurde, ist auch geeignet, um die wirkliche Maltose in Bier zu bestimmen. Man kann für diesen Zweck entweder eine bestimmte Menge Bier sterilisiren und diese mit reincultivirter Hefe impfen, oder das Bier durch Eindampfen von Alkohol befreien,

wieder auf das ursprüngliche Gewicht verdünnen und diese Flüssigkeit für die Gährprobe benutzen. Die erhaltenen Resultate in beiden Fällen sind ein wenig verschieden, es scheint, dass schon beim Eindampfen des Bieres in geringem Maasse Spaltung der nicht gährungsfähigen Stoffe unter Bildung von Zucker eintritt, denn bei den sehr zahlreichen von mir ausgeführten Analysen wurde in dem entalkoholtem Bier stets etwas mehr Maltose gefunden; auch andere Versuche, die hier anzuführen zu umständlich sein würde, haben mich in dieser Auffassung bestärkt. Es ist daher vorzuziehen, die Gährprobe mit sterilisiertem Bier auszuführen. Es wurde auch dieses Verhaltens wegen die Maltosebestimmung aus der Extractdifferenz für sicherer gehalten. Einzelne Beispiele werden genügen:

I. Am 18. Februar 1889 wurden 150 g Bier sterilisiert und mit einer Spur einer Reincultur von Sacchar. cerevisiae geimpft. Die Analyse des entalkoholten Bieres hatte ergeben: spec. Gewicht  $d_{15}^{15} = 1,02490$ , Trockenextract (direct im Bier bestimmt) 6,05 Proc., Reduction 1,631 Proc., Dextrose 5,425 Proc.

Die Gährprobe wurde den 8. März unterbrochen, die Flüssigkeit filtrirt, eingedampft, wieder mit Wasser auf 150 g gebracht und analysirt. Spec. Gew.  $d_{15}^{15} = 1,02272$ , Extract 5,495 Proc., Reduction 1,219 Proc., Dextrose 4,814 Proc.

II. 150 g desselben Bieres wurden von Alkohol befreit, mit Wasser auf 150 g verdünnt, sterilisiert und mit Sacchar. cerevisiae geimpft. Nach der Gährung wurde filtrirt, eingedampft, wieder mit Wasser auf 150 g gebracht und analysirt. Gefunden wurde: spec. Gew.  $d_{15}^{15} = 1,02211$ , Extract 5,385 Proc., Reduction 1,162 Proc., Dextrose 4,693 Proc.

Die vorhandene Maltose im Bier auf die drei besprochenen Weisen berechnet gibt folgende Resultate:

	I	II
Extractdifferenz . . .	0,56	0,67
Reduktionsdifferenz . . .	0,41	0,47
Dextrosedifferenz . . .	0,58	0,71

Wie gesagt verdient die Analyse I, welche mit sterilisiertem Bier durchgeführt wurde, am meisten Vertrauen. Hauptsächlich auf Grund der zahlreichen Bieranalysen scheint mir die Maltosebestimmung aus der Extractdifferenz am zuverlässigsten. Wird daher 0,56 Proc. als der wahre Maltosegehalt des Bieres angenommen, so enthielt das Bier auf 100 Trockenextract 9,26 Maltose, während die Reduction mit Fehling'scher Lösung nicht weniger wie 26,96 Proc. ergibt.

III. Am 1. März 1889 wurden 150 g eines anderen Bieres sterilisiert und wie oben behandelt. Die Analyse des entalkoholten Bieres ergab spec. Gew.  $d_{15}^{15} = 1,02900$ , Extract 7,039 Proc., Reduction 2,538 Proc., Dextrose 6,483 Proc.

Die Gährprobe wurde am 15. März unterbrochen und lieferte folgende Zahlen: spec. G. d  $\frac{15}{15} = 1,02309$ , Extract 5,621 Proc., Reduction 1,294 Proc., Dextrose 4,996 Proc.

Die Gährprobe mit entalkoholtem Bier lieferte auch hier etwas kleinere Werthe, bez. 1,02253, 5,475, 1,226 und 4,860. Die vorhandene Maltose im Bier war deshalb nach der Gährprobe mit sterilisiertem Bier berechnet aus der

Extractdifferenz . . .	1,42 Proc.
Reductions-differenz . . .	1,24 -
Dextrosedifferenz . . .	1,41 -

Es wird daher 1,42 Proc. als der wahre Maltosegehalt des Bieres betrachtet. Das Bier enthielt auf 100 Trockenextract 20,2 Proc. Maltose, während die Bestimmung mit Fehling'scher Lösung 36,1 Proc. lieferte.

Anhang. Bemerkungen zu der Ausführung einiger im Vorigen angewandten Bestimmungen.

1. Bei Bestimmung mittels Fehling'scher Lösung kommt es vor, dass das im Asbeströhrchen gesammelte Kupferoxydul organische Substanz enthält. Für diesen Fall wird öfters vorgeschlagen, das Kupferoxydul durch Glühen in Kupferoxyd überzuführen und dieses zu wägen, während von anderer Seite bemerkt wird, dass auf diese Weise keine vollständige Oxydation stattfindet. Um hierüber Aufschluss zu bekommen, wurde ein Röhrchen mit Kupferoxydul, von einer derartigen Bestimmung herrührend, wiederholt reducirt und oxydiert. Hierbei wurden in der Reihenfolge die unter I bis VIII angegebenen Werthe erhalten.

Reducirtes Kupfer	Kupferoxyd
I 0,2734	II 0,3328
III 0,2730	IV 0,3068
V 0,2730	VI 0,2962
VII 0,2730	VIII 0,2854

Es scheint hiernach, dass die Oxydation fortwährend kleinere Werthe liefert, das reducirtre Kupfer aber ein constantes Gewicht bietet. Um organische Substanz zu beseitigen, wurde deshalb das Kupferoxydul zuerst im Luftstrom oxydiert und nachher wieder reducirt. Diese Operation nimmt nur sehr kurze Zeit in Anspruch und liefert das Kupfer vollkommen blank.

2. Bei Umsetzung mit Salzsäure ist natürlich diejenige Methode vorzuziehen, wobei die Umwandlung in Dextrose am vollständigsten stattfindet. Nach Reischauer<sup>9)</sup> wird dieser Zweck am besten erreicht durch eine sechsständige Erhitzung in geschlossenem Gefäss bei 108 bis 110°, mit Schwefelsäure von bestimmter Concentration. Als sich später zeigte, dass die Umwandlung von Stärke mit Schwefelsäure keine vollständige

<sup>9)</sup> Chemie des Bieres, herausgegeben von Griessmayr 1882.

ist<sup>10)</sup> und mit Salzsäure ein besseres Resultat erreicht wird<sup>11)</sup>), wurde diese Bestimmungsweise auch für Würze empfohlen<sup>12)</sup>. Nach der Vorschrift von Sachsse erhitzt man 2,5 bis 3 g Stärkemehl mit 200 cc Wasser und 20 cc Salzsäure von 1,125 spec. Gew. 3 Stunden im kochenden Wasserbade. Bei der Anwendung dieser Methode bei Würze und Bier schien es mir nothwendig, vergleichende Untersuchungen durchzuführen, um festzustellen, welches Verhältniss von Extract, Säure und Kochdauer die besten Resultate gibt. Es wird wohl überflüssig sein, das zahlreiche Analysenmaterial hier vorzuführen, nur sei mitgetheilt, dass bis jetzt die grösste Menge Dextrose erhalten wurde, wenn eine etwa 1,5 proc. Extractlösung mit  $\frac{1}{20}$  Vol. Salzsäure von 1,19 spec. Gew. 3 Stunden lang im kochenden Wasserbad erhitzt wurde. Die Menge Salzsäure ist dabei kleiner als von Sachsse für die Umwandlung von Stärke benutzt wurde. Dass auf diese Weise die Bildung von Dextrose sehr gut verläuft, zeigt folgender Versuch:

Eine mittels Malzextract aus Kartoffelstärke erhaltenen Lösung von Stärkeumwandlungsproducten enthielt nach der S. 291 beschriebenen Extractbestimmung in 100 cc 4,54 g Trockensubstanz. 20 cc dieser Flüssigkeit wurden mit 40 cc Wasser und 3 cc Salzsäure von 1,19 spec. Gew. 3 Stunden im kochenden Wasserbade erhitzt und nach dem Neutralisiren auf 100 cc verdünnt. Eine Dextrosebestimmung nach Allihn ergab aus 100 cc der ursprünglich unverdünnten Lösung 4,844 g Dextrose. Eine Gährprobe, die unter Anwendung einer Nährlösung durchgeführt wurde, lieferte als Resultat, dass die Trockensubstanz  $\pm$  67 Proc. Maltose enthielt d. i. in 100 cc der Lösung 3,04 g Maltose. Wäre der Rest nur Dextrine von der Formel  $(C_6 H_{10} O_5)_n$  so würden

3,04 g Maltose	3,20 g Dextrose
1,50 - Dextrine	1,67 - Dextrose

folglich 4,54 g Trockensubst. 4,87 g Dextrose liefern. In Wirklichkeit besteht der Rest nicht ausschliesslich aus Dextrinen  $(C_6 H_{10} O_5)_n$ , sondern enthält Körper, die zwischen  $(C_6 H_{10} O_5)_n$  und  $C_{12} H_{22} O_11$  liegen. Hierdurch ist die theoretische Dextromenge noch kleiner wie 4,87 und kommt der gefundenen Zahl 4,844 sehr nahe.

Die im Vorigen angegebenen Dextrosebestimmungen sind leider nicht alle nach dieser so hohe Ausbeute liefernden Methode durchgeführt, da dieselbe erst später gefunden wurde, es geschah dies nur bei der Würzanalyse III und den angeführten Bieranalysen, selbstverständlich wurde aber vor und nach

<sup>10)</sup> Allihn: Journ. pr. Ch. 2. 22 S. 46.

<sup>11)</sup> Sachsse: Chem. Centralblatt 1877 S. 732.

<sup>12)</sup> Vereinbarungen der freien Vereinigung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie. 1885 S. 124.

der Gährung stets dieselbe Methode angewendet.

### B. Der Werth der Maltosebestimmung für die Beurtheilung der Haltbarkeit des Bieres und die Kenntniss des Brauprozesses.

Die Kenntniss des wahren Maltosegehalts des Bieres hat für die Praxis besondere Wichtigkeit, weil die wirkliche Maltose, welche im Bier vorhanden ist, im hohen Grade die Haltbarkeit des Bieres bestimmt. Ich bin sehr weit davon entfernt, die geringere oder grössere Haltbarkeit eines Bieres ausschliesslich oder sogar hauptsächlich auf den Maltosegehalt zurückzuführen zu wollen; es gibt noch andere sehr wichtige Factoren, worunter die reincultivirte Hefe eine erste Stelle einnimmt, welche die Haltbarkeit bedingen, trotzdem muss auch der im Bier enthaltenen Maltose ein grosser Einfluss zugeschrieben werden.

Im Allgemeinen kann behauptet werden, dass die im Bier enthaltene Maltose gewisse Grenzen nicht überschreiten darf. Zwar hatte man schon lange die Bedeutung einer weit fortgeschrittenen Vergärung für die Haltbarkeit des Bieres erkannt, es war aber nicht möglich, die Sachlage genau zu bestimmen, weil die gebräuchliche Reduction mit Fehling'scher Lösung zu falschen Schlüssen leitet. Die im Vorigen angeführten Bieranalysen sind geeignet, dies näher zu erhellen. Es wurde gefunden auf 100 Trockenextract:

	I	II
Reduction mit Fehling'scher Lösung	26,97	36,1
Wirkliche Maltose . . . . .	9,26	20,2

Würde man also die Maltose aus der Reduction mit Fehling'scher Lösung ableiten, so enthielte das eine Bier 27, das andere 36 Proc. Maltose im Trockenextract, während in Wirklichkeit das zweite Bier mehr wie die doppelte Menge Maltose im Extract enthält. Auf 100 g Bier bezogen enthält das eine Bier 0,56 g, das andere 1,42 g Maltose, also die  $2\frac{1}{2}$ fache Menge. Hierdurch erlangt das erste Bier eine grössere Haltbarkeit wie das zweite, unter der ausdrücklichen Voraussetzung, dass die Biere völlig rein sind und in allen übrigen Verhältnissen vollkommen übereinstimmen.

Es wird somit klar sein, dass es nicht möglich ist ein für allemal anzugeben, wie viel Maltose das Bier enthalten darf; bei regelmässiger Controlle eines bestimmten

Betriebes wird es aber möglich sein, Werthe zu erhalten, über die es nicht ratsam sein wird hinauszugehen.

Die Bestimmung der wirklichen Maltose in Würze öffnet den Weg, die Zusammensetzung des daraus zu erhaltenen Bieres vorzubestimmen. Sie ist daher von grossem Werth für die Beurtheilung der verschiedenen Maischprocesse und Malzsorten; auch für das Studium von vielen anderen in der Brauerei vorkommenden Arbeiten wird sie mit Vortheil zu verwenden sein.

Rotterdam, April 1890.

Laboratorium der Heineken Brauerei-Gesellschaft.

### Neuer Trockenschrank für constante Temperatur.

Von

Hermann Greff.

Als Chemiker der Raffineria Genovese in Sampierdarena bei Genua hatte ich zahlreiche Wasserbestimmungen in Zucker und Syrupen zu machen. Ich wollte diese Bestimmungen bei einer Temperatur von 105° vornehmen, damit das Wasser so schnell als möglich entfernt werde, ohne dass die organische Substanz sich zersetze. Verschiedene Gasregulatoren genügten mir nicht, weil sie sich leicht durch Zersetzungspoducte des Gases verstopften und dann unsicher wirkten. Darauf liess ich einen Apparat nach meinen Angaben anfertigen, der auch zu meiner vollen Zufriedenheit arbeitete. Der Apparat war einmal 3 Monate lang ununterbrochen in Thätigkeit und veränderte sich die Temperatur während dieser Zeit nicht um einen halben Grad, weshalb ich den Apparat den Herren Collegen wärmstens empfehle.

Der innere Raum *a* (Fig. 138) des Trockenschrankes ist von einem Hohlraum *b* umgeben und zwar auf allen Seiten mit Ausnahme der vorderen. Dieser Hohlraum ist bis über die Hälfte mit einer Chlorcalciumlösung von bestimmter Concentration gefüllt, die also auch bei einer bestimmten Temperatur siedet. Nach folgender Tabelle wählt man die für seine Zwecke passende Concentration.

Chlorcalciummenge, die zu 100 Thln. Wasser gesetzt, den Siedepunkt um eine bestimmte Anzahl Grade erhöht.	10,0 16,5 21,6 25,8 29,4 32,6 35,6 38,5 41,3 44,0 46,8 49,7 52,8 55,6 58,6 61,6 64,6 67,6 70,6, 73,6
---	--

Erhöhung der Siedetemperatur in Graden Celsius.	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20
---	--