

Nach Ulsch's Vorschrift sollen 25 cc einer Salpeterlösung, welche 0,5 g Kalisalpeter, aber nur 0,4 g Natronsalpeter enthalten darf (an hiesiger Versuchsstation werden auch von einer Natronsalpeterlösung 20:1000 25 cc also 0,5 g Substanz genommen) in einem 600cc-Kolben mit 5g Ferrum hydrog. reductum und 10 cc verdünnter Schwefelsäure (erhalten durch Mischen von 2 Vol. Wasser mit 1 Vol. conc. Schwefelsäure) zusammengegossen werden. Da sofort eine lebhafte Wasserstoffentwicklung eintritt, die ein Verspritzen zur Folge haben kann, hängt man in den Hals des Kolbens einen langgestreckten, birnförmigen Glasstopfen. Nachdem nach einigen Minuten die erste heftige Gasentwicklung aufgehört hat, unterstützt man dieselbe durch ganz gelindes Erwärmen und zwar so, dass nach etwa 4 Minuten die Flüssigkeit in ruhiges Sieden kommt; dieses unterhält man noch etwa 6 Minuten, worauf die Reduction beendet ist. Man verdünnt alsdann mit etwa 150 cc Wasser, übersättigt mit 30 cc Natronlauge von 1,25 spec. G., fügt einige Körnchen Zinkpulver hinzu und destillirt das Ammoniak durch einen Kühler in eine 10 cc N.-Schwefelsäure enthaltende Erlenmeyer-Flasche.

Wir fanden nach dieser Methode in einem chem. reinen Natronsalpeter, dessen berechnete Menge Stickstoff 16,47 Proc. sein muss, 16,45 und 16,44 Proc.

Zur Bestimmung der Salpetersäure in Trinkwässern haben wir stets die alte, vorhin beschriebene und an hiesiger Versuchsstation als bewährt befundene Methode der Reduction durch nasc. Wasserstoff in alkalischer Lösung angewendet, indem wir 1 l bis auf 50 bis 60 cc verdampften und die in einen Kolben gespülte Flüssigkeit in der oben beschriebenen Weise behandelten.

Es interessirte uns nun zu erfahren, ob die Ulsch'sche Methode anwendbar ist zur Bestimmung der Salpetersäure in Trinkwässern, also ob die Reduction ebenso vollständig verläuft bei Gegenwart von grösseren Mengen Flüssigkeit.

Von einer Lösung, welche in 1000 cc 20 g Kalisalpeter oder 12,7 Proc. N_2O_5 enthielt, wurden je 1 l destillirten Wassers zugesetzt

| | | |
|------|------|--------|
| 2 cc | 5 cc | 10 cc, |
|------|------|--------|

welche demnach

enthielten 25,4 mg 63,5 mg 127,0 mg N_2O_5 .

Diese Lösungen bis auf etwa 50 cc eingedampft und nach Ulsch untersucht, ergaben

| | | |
|---------|---------|---------------------|
| 30,2 mg | 67,8 mg | 125,5 mg N_2O_5 . |
|---------|---------|---------------------|

Bei einer 2. Reihe wurden je 1 l Wasser zugesetzt, verdampft etc.

zugesetzt 13,5 27,0 54,0 108,0 135,0 mg N_2O_5

gefunden 20,7 31,7 57,9 107,6 134,4 mg N_2O_5 .

Dieselben Mengen ergaben, direkt reducirt, also ohne vorher zu verdünnen und abzudampfen

| | | | | |
|------|------|------|-------|---------------------|
| 13,8 | 27,6 | 51,1 | 100,7 | 128,3 mg N_2O_5 . |
|------|------|------|-------|---------------------|

Wenn beim Vergleich der gefundenen Salpetersäure zu den zugesetzten Mengen Differenzen aufgetreten sind, so kann man dieselben zum Theil auf nicht zu umgehende analytische Fehler, die schon beim Abpipettiren von so kleinen Mengen Flüssigkeit wie 1 bis 2 cc unvermeidlich sind, zurückführen. Möglicherweise können aber auch dadurch Differenzen entstanden sein, dass beim Verdampfen von 1 l Flüssigkeit, welches immerhin mehrere Stunden in Anspruch nimmt, kleine Mengen von Ammoniak aus der Atmosphäre des Laboratoriums aufgenommen sind. Dieser letztere Fehler liesse sich indess leicht dadurch umgehen, dass man dem zu untersuchenden Wasser gegen Ende des Abdampfens einige Tropfen Alkalilauge zugibt.

Nach diesen Versuchen kann ich die Ulsch'sche Methode zur Bestimmung des Stickstoffs im Salpeter, sowie auch für Trinkwasseruntersuchungen auf's Wärmste empfehlen. Bei der allgemeinen Anwendung dieser Methode würden die leider oft grossen Analysen-Differenzen bei Salpeterbestimmungen, wie sie verschiedene Methoden mit sich bringen, fortfallen oder doch wenigstens auf die gestatteten Fehlergrenzen reducirt werden.

Die Nachweisung von Antiseptica im Biere.

Von

Dr. H. Elion.

Zu den weniger angenehmen Untersuchungen, mit welchen sich der Vorsteher eines Brauereilaboratoriums von Zeit zu Zeit zu beschäftigen hat, gehört ohne Zweifel die Auffindung der Mittel, welcher sich einzelne Brauereien bedienen, um fehlerhafte Eigenschaften ihrer Producte zu verdecken. Unter diesen steht die Anwendung von Antiseptica in erster Reihe.

Vor einigen Jahren habe ich eine Methode veröffentlicht¹⁾, nach welcher die Salicylsäure im Biere mit grosser Schärfe nachgewiesen und auch sehr annähernd bestimmt werden konnte. Nachdem jedoch in mehreren Ländern die Anwendung dieses Mittels seitens der Regierung verboten worden ist, wird es nur noch selten benutzt; selbstverständlich hat man nicht geruht,

¹⁾ Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 1888 S. 211.

vor man andere Antiseptica gefunden hat, dieses Mittel zu ersetzen.

Als ich vor einiger Zeit wieder eine derartige Untersuchung auszuführen hatte, stellte ich mir die Frage, ob es nicht möglich sei, eine Methode zu finden, nach welcher es thunlich wäre, im Allgemeinen nachzuweisen, ob ein Bier etwa mit Antiseptica versehen ist, ohne, wie es bis heute unvermeidlich geschehen musste, für jedes vermutete Antisepticum eine besondere Untersuchung anzustellen.

Natürlich darf bei den jetzigen Hilfsmitteln nicht erwartet werden, dass es auf diese Weise gelingen wird, auch die geringsten Spuren nachzuweisen; zieht man jedoch in Betracht, dass das Antisepticum nicht ohne Zweck gebraucht wird, sondern dazu dienen soll, bestimmte Fehler des Bieres zu verdecken, so werden in den meisten Fällen auch solche Mengen darin vorkommen, als nothwendig erscheinen, um die verlangte Wirkung hervorzubringen.

Die Antiseptica dienen offenbar, um die Haltbarkeit des Bieres auf einfache aber meiner Überzeugung nach unerlaubte Weise künstlich zu erhöhen. Betrachtet man die Sache näher, dann muss unterschieden werden, in welchem Sinne dieses Wort zu verstehen ist.

Ein gutes Bier muss sehr verschiedene Bedingungen erfüllen in Bezug auf Geruch, Geschmack, Farbe, Klarheit u. s. w.; das Wort Haltbarkeit drückt im Allgemeinen natürlich aus, dass diese gewünschten Eigenschaften sich längere Zeit erhalten, auch wenn das Bier unter weniger günstigen Bedingungen aufbewahrt wird. Unter diesen Umständen können sich, wie Pasteur²⁾ nachgewiesen hat, verschiedene Mikroorganismen, sogenannte Krankheitsfermente, entwickeln, welche das Bier zum Geniessen unbrauchbar machen. Während jene grösstentheils zu den Bakterien gerechnet werden, können auch bestimmte Hefearten im Biere enthalten sein, welche durch ihre Vermehrung den Geschmack u. s. w. schädlich beeinflussen (a. a. O. S. 218) und schliesslich kann im Biere eine derartige Menge gärungsfähiger Stoffe vorkommen, dass nach einiger Zeit eine so starke Hefevermehrung stattfindet, dass das Bier durch die Hefe getrübt wird. Auch diese Erscheinung wird von gewissen Hefearten begünstigt.

Es hängt nun sehr viel davon ab, welcher Behandlung das Bier, nachdem es die Brauerei verlassen hat, unterworfen ist. In

England z. B. ist es sehr üblich, dass das Bier während des Verbrauches im Fass aufbewahrt wird. Hierbei ist eine langsame Hefevermehrung, wobei sich die Hefe am Boden setzt, nicht allein nicht nachtheilig, sondern sogar gewünscht, um dem Biere fortwährend neue Kohlensäure zuzuführen. Organismen, welche den Geschmack u. s. w. ändern, sind natürlich ausgeschlossen. Wird das Bier in Flaschen aufbewahrt, so muss auch die nachträgliche Hefevermehrung sehr beschränkt bleiben, weil es sonst schwierig oder sogar unmöglich ist, das Bier klar zum Ausschank zu bringen.

Bei gut geführten Betrieben ist es mit den jetzigen Hilfsmitteln nicht mehr so besonders schwierig, die Entwicklung der Bakterien innerhalb gewisser Grenzen zu beschränken, es gehört aber eine sehr grosse Sorgfalt dazu, auch immer eine ungewünschte Hefevermehrung zu vermeiden. Einige Hauptursachen dieses Übelstandes, welcher sich sehr wohl mit natürlichen Mitteln bekämpfen lässt, habe ich schon früher angegeben (d. Z. 1890, 326); allerdings ist es bequemer, wenn man einfach durch Hinzusetzung von Antiseptica die Hefevermehrung hemmt.

Die von mir ersonnene Methode bezweckt nun, die Beimengung derartiger Antiseptica nachzuweisen, was mir auf folgende Weise gelungen ist.

Am 5. November 1890 wurden mir einige Flaschen Bier zur Verfügung gestellt, von welchem gesagt wurde, dass es sich durch besondere Haltbarkeit auszeichne. Wirklich war dies in hohem Grade der Fall. Nicht nur war das Bier, welches nur einen sehr geringen Bodensatz enthielt und zur Beobachtung erst in das Laboratorium gestellt wurde, am 21. December noch vollkommen klar, auch jetzt, am 11. März 1891, nachdem es also mehr als 4 Monate bei Zimmertemperatur gestanden hat, zeigt sich keine merkbare Änderung. Der Bodensatz ist so gering, dass er beim Schütteln das Bier nur äusserst wenig trübt. Am 21. December 1890 wurde zur Untersuchung geschritten. Im Bodensatz wurde bei mikroskopischer Betrachtung ein Organismus, der sich als Sarcina deuten liess, und einige Bacillen gefunden, dagegen nur höchst selten eine Hefezelle. Ein Theil dieses Bieres wurde mit der nöthigen Fürsorge gegen Infektion in einige zuvor sterilisierte Pasteur'sche Körbchen übergebracht, welche nur zur Hälfte damit gefüllt wurden. In einigen dieser Körbchen wurde die Spur einer Reincultur von *Saccharomyces cerevisiae* ausgesät und alle bei 25° gestellt.

²⁾ Etudes sur la Bière 1876.

In keinem zeigte sich Hefeentwicklung. Dadurch wurde der Beweis geliefert, dass die Hefe sich im Biere nicht vermehren konnte, was sich auf 3 Ursachen zurückführen liess:

1. Das Fehlen gährungsfähiger Zucker;
2. eine ungenügende Menge Nahrung zur Bildung der Hefe;
3. die Beimengung von antiseptischen Mitteln.

Die Möglichkeit, dass eine sehr grosse Menge Alkohol im Biere die Hefevermehrung hemmte, war durch die Analyse des Bieres ausgeschlossen, da sie ergab:

$$\text{Spec. Gew. d } \frac{15}{15} = 1,01454;$$

scheinbarer Extract nach meiner Tabelle (d. Z. 1890, 294) 3,57 Proc.;

wirklicher Extract nach meiner Tabelle 4,55 Proc.; direct bestimmt 4,54 Proc.

Welcher von den drei genannten Fällen hier vorlag, wurde dadurch entschieden, dass einige der Kölbchen mit einer zuvor sterilisierten Maltoselösung und einer Hefenährösung (d. Z. 1890, 323) versehen und, der Sicherheit wegen, nochmals mit einer Spur *Saccharomyces cerevisiae* geimpft wurden. Die benutzte Hefe wurde durch Controlproben geprüft. Auch in diesem Falle konnte trotz Maltose und Nährösung keine Entwicklung der Hefe bewirkt werden.

Hiermit war bewiesen, dass die grosse Haltbarkeit des vorliegenden Bieres nicht auf natürlichem Wege (Anwendung von Reinhefe, sachkundige Gährführung u. s. w.) erreicht war, sondern dass es mit einem Antisepticum versehen war.

Das Bier wurde nun einige Male mit dem gleichen Volum Äther ausgeschüttelt, in Pasteur'schen Kölbchen sterilisiert und wieder mit einer Spur einer Reincultur von *Saccharomyces cerevisiae* versehen. Durch diese Behandlung war das Antisepticum, welches — beiläufig gesagt — keine Salicylsäure war, entfernt und konnte bei 25° eine sehr üppige Hefeentwicklung beobachtet werden. Eine Bestimmung des im Biere noch vorhandenen gährungsfähigen Zuckers konnte jetzt nach meiner Methode (d. Z. 1890, 321) stattfinden, sei es auch nicht mittels der Extractdifferenz, da diese Bestimmungsweise wegen der Behandlung mit Äther nicht gut anwendbar war.

Die Reduction des Extractes im ursprünglichen Biere war nämlich 29,87, nach der Entfernung des Antiseptiums und Gährung nur 22,27. Im ursprünglichen Extract wurde daher mittels Fehling'scher Lösung 29,87 Proc. scheinbare Maltose gefunden. Setzt man die wirkliche Maltose in 100 Extract = x, dann geben 100 Extract nach

der Gährung (100 — x) Extract mit (29,87 — x) scheinbarer Maltose. In Prozenten des nach der Gährung übrig gebliebenen Extractes ist dieser Werth 22,27, folglich:

$$\frac{100(29,87 - x)}{100 - x} = 22,27 \\ x = 9,78.$$

Der Bierextract enthielt also 9,78 Proc. wirklicher Maltose und das Bier 0,44 Proc.

Wenn bei der Fabrikation und Behandlung keine besondere Fürsorge angewendet worden wäre, müsste das Bier auf Grund seiner Zusammensetzung gerade wenig haltbar sein.

Es liegt nicht auf meinem Wege, das Antisepticum selbst bekannt zu machen, da gerade hierdurch dessen Anwendung nur befördert werden könnte. Es möge genügen, dass ein Mittel angegeben worden ist, welches ermöglichte, reine Biere von derartigen verfälschten zu unterscheiden.

Rotterdam, März 1891.

Laboratorium
der Heineken Brauerei-Gesellschaft.

Ist der nach Glaser's Methode erhaltene Niederschlag von Eisen- und Thonerdephosphat mit Magnesia verunreinigt?

Von

Dr. Th. Meyer.

Unter obiger Überschrift bringt K. Wohlhab im Heft 6 d. Z. einen Aufsatz, auf dessen Inhalt ich um so lieber eingehe, als ich dem Wesentlichen desselben nur beipflichten kann. Eine Mittheilung in diesem Sinne habe ich bereits am 30. Jan. d. J. im Kölner Chemikerverein gemacht.

R. Jones schreibt (S. 3 d. Z.): „Der Destillationsrückstand wird in ein Becherglas gespült, mit Ammoniak schwach übersättigt und darauf erhitzt, bis alles Ammoniak wieder verjagt ist. Dies letztere ist sehr wesentlich, da sonst dem Eisenphosphatniederschlag Magnesia sich beimischt.“

In der Art des Ammoniakverjagens liegt die Ursache unserer früheren Differenzen; „alles Ammoniak verjagen“ ist übrigens nicht richtig ausgedrückt: zuerst geht beim Kochen selbstverständlich das freie Ammoniak fort, später aber auch ein Theil des gebundenen, indem sich kleine Mengen Ammonsulfat in Ammonbisulfat umwandeln; es lag