

dann noch durch ein Wattefilter von Staub befreit werden, welches etwa hinter dem Manometer Platz fände.

Ein solcher Apparat ist in der Mechanischen Werkstätte von C. Desaga, Heidelberg ausgeführt worden.

### Die quantitative Bestimmung eines Zusatzes von Neutralisationsmitteln im Biere.

Von

Eduard Spaeth.

Bei der XIV. Versammlung bayr. Vertreter der angew. Chem. habe ich in einem Vortrage (14. Versammlungsbericht 1895, S. 29) über die Erkennung und Bestimmung eines Zusatzes von Neutralisationsmitteln im Biere berichtet und eine Methode angegeben, die auch eine quantitative Bestimmung eines solchen Zusatzes gestattet, da es in gerichtlichen Fällen sowohl für den Richter, wie für den Sachverständigen von unbedingtem Vortheil ist, wenn die zugesetzte Menge des Neutralisationsmittels möglichst genau angegeben werden kann. Ich habe in meinen damaligen Ausführungen betont, dass die früher üblichen Bestimmungen, sei es durch Titriren der Asche und Berechnung des Verbrauches an Säure mit Berücksichtigung der für normale Bieraschen festgesetzten Werthe oder durch Bestimmung von Carbonaten in der Asche, oft nicht im Entferntesten wirkliche Resultate ergeben, und dass auch die seinerzeit in den Vereinbarungen bei der Beurtheilung der Biere niedergelegte Norm: „Biere, die eine über 0,3 Proc. liegende Asche und ausserdem eine niedere Säuremenge aufweisen, sind der Neutralisation verdächtig“, durchaus nicht immer als zutreffend anerkannt werden kann; ich habe beispielsweise Biere untersucht, die bei einem Aschengehalte von 0,246 und 0,273 Proc. neutralisirt waren; das Bier mit der letztgenannten Asche erforderte auch noch 2,6 cc norm. KOH zur Sättigung der Gesamtsäuren; beide Biere mit ihrem theilweise gar nicht hohem Gehalte an Asche und dem keineswegs niederen Säuregehalte würden wohl nach der früheren Norm kaum als der Neutralisation verdächtig oder gar als neutralisirte Biere zu beanstanden gewesen sein.

Ich möchte nun zu dieser meiner Methode, die sich gut bewährt hat und die auch von E. Prior, der sie prüfte, als brauchbar und

genaue Resultate gebend bezeichnet wurde, einiges berichtend mittheilen. Um verstanden zu werden, muss ich den von mir empfohlenen Gang und das Princip der Methode nochmals kurz erwähnen.

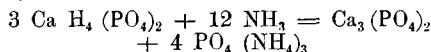
500 cc entkohlensäurtes Bier werden mit 100 cc Ammoniak versetzt und 12 Stunden — nach später vorgenommenen vergleichenden Versuchen genügen 4 bis 5 Stunden — stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird der entstandene Niederschlag filtrirt und vom Filtrat zweimal je 60 cc (= 50 cc Bier entsprechend) eingedampft, verascht und in der Asche die Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdänmethode vorgenommen.

250 cc des ammoniakalischen Filtrates werden, ohne das Ammoniak zu entfernen, mit 25 cc Bleiessig versetzt, tüchtig geschüttelt und nach 5 bis 6 stündiger Ruhe filtrirt. Vom Filtrate dampft man 200 cc auf etwa 30 bis 40 cc ein und verdünnt nach dem Erkalten wieder auf 200 cc, worauf man nach Zugabe einiger Tropfen Essigsäure Schwefelwasserstoff einleitet. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wird entfernt durch Durchleiten eines kräftigen Luftstromes, das Schwefelblei abfiltrirt und vom Filtrate 150 cc in der Platinschale eingedampft und verascht, was bald erreicht ist. Die vollkommen weisse Asche wird mit heissem Wasser aufgenommen und darin das vorhandene Alkali bestimmt.

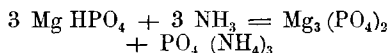
Was bei der Ausführung der Methode bezweckt wird, dürfte ziemlich klar liegen. Durch den Ammoniakzusatz werden zuerst die vorhandenen Phosphate des Calciums und Magnesiums ausgefällt; die Entfernung des Kalkes und der Magnesia ist eine vollständige und quantitative. Aus dem Filtrat wird durch den Bleiessig das an Kali gebundene Phosphat entfernt, da die Entfernung der Phosphate als Grundbedingung einer genauen Bestimmung des Neutralisationsmittels schon längst erkannt war. Die im Filtrate von der Fällung der Phosphate des Calciums und Magnesiums vorgenommene Bestimmung der Phosphorsäure, die der Genauigkeit halber doppelt vorzunehmen ist, hat den Zweck, die Menge Alkali (Kali), im Bier erfahrungsgemäss als primäres Alkaliphosphat zugegen, zu berechnen, um von dem gefundenen Gesamtalkali eines neutralisirten Bieres die ursprünglich vorhandene, dem primären Kaliumphosphat entsprechende Menge in Abzug zu bringen. Ein grösserer Verbrauch an  $\frac{1}{10}$  Säure für die Bierasche, als dem aus der gefundenen Phosphorsäure berechneten entspricht, weist auf zugesetzte Neutralisationsmittel hin.  $0,01$  der gefundenen Phosphorsäure ( $P_2O_5$ ) =  $0,0191$   $KH_2PO_4$  =  $1,4$  cc  $\frac{1}{10}$  Säure. Man hat nur

die gefundene Menge Phosphorsäure mit 1,4 zu multipliciren, um die für die normale Bierasche nothwendige Menge an  $\frac{1}{10}$  Säure zu berechnen. Der Mehrverbrauch an Säure wird, da ja doch das Natriumbicarbonat fast ausschliesslich zur Neutralisation saurer Biere verwendet wird, auf dieses berechnet; 1 cc der  $\frac{1}{10}$  Säure = 0,00837 g Na HCO<sub>3</sub>.

Was ich nun berichtigend zu dieser Methode bemerken möchte, ist Folgendes. Das im Biere vorhandene Calciumphosphat muss als primäres angenommen werden, da auch das Kaliumphosphat als solches vorhanden ist und die Anwesenheit der vorhandenen organischen Säuren im Biere diese Bildung veranlasst. Die Magnesia wird als zweibasisch phosphorsaure Magnesia vorhanden sein. Bei der Ausfällung der Phosphate des Calciums und Magnesiums durch Ammoniak nun wird die vollkommene Entfernung des Kalks und der Magnesia erreicht, allein es entstehen nach der Gleichung:



und



auch lösliche Ammoniumphosphate. Wenn nun gleichwohl die Phosphorsäure dieser Ammonphosphate durch das zugesetzte Bleihydroxyd ausgefällt wird, so könnte insofern ein kleiner Fehler sich einschleichen, als ja in dem zur Phosphorsäurebestimmung verwendeten, ammoniakalischen Filtrate dieses Ammonphosphat noch vorhanden ist und die diesem entsprechende Phosphorsäuremenge also mitbestimmt und fälschlich mit auf primäres Kaliumphosphat berechnet wird.

Doch dieser Fehler muss nur als ein minimaler bezeichnet werden und was die Hauptsache ist, er kommt auch noch dem Bierpantcher zu Gute, da ja eine grössere Phosphorsäuremenge einer grösseren Menge Kaliumphosphat entspricht und mithin auch eine höhere Säuremenge erfordert, die von der Gesamtmenge in Abzug gebracht wird.

Dieser Fehler kann auch nur ein geringer sein, wenn man die Bestandtheile der Bierasche in Betracht zieht.

Noch J. Thausing (Malzbereitung und Bierfabrikation 1888) ist die mittlere Zusammensetzung der Bierasche folgende:

Kali	34,1 Proc.
Natron	8,5
Kalk	2,9
Magnesia	0,3
Eisenoxyd	0,3
Phosphorsäure	32,1
Schwefelsäure	3,1
Kieselsäure	9,7
Chlor	3,0

Nimmt man als Durchschnittsasche eines Bieres 0,25 g in 100 Theilen an, so wären in den 0,25 g mit Bezugnahme auf die vorstehende Tabelle 0,0072 g Kalk und 0,016 g Magnesia an Phosphorsäure gebunden; hiervon würde erst wieder ein Bruchtheil dieser Phosphorsäure löslich bleiben und mitbestimmt werden.

Was den Ausfall in der Analyse betrifft, so mögen folgende Zahlen dies kennzeichnen:

Gefundene Menge P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> im Filtrate	Diese Menge P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> entspricht cc $\frac{1}{10}$ Säure, auf 100 cc Bier berechnet	Die Bierasche verbraucht cc $\frac{1}{10}$ Säure, auf 100 cc Bier berechnet	Differenz zwischen den aus der gefundenen Menge P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> berechneten und den durch Titration gefundenen cc Säure
0,03665	5,01	4,65	0,36
0,0741	10,30	9,20	1,10
0,04677	6,56	5,93	0,63
0,04678	6,60	6,40	0,20
0,05304	7,43	6,90	0,53
0,06306	8,96	8,70	0,26
0,06696	9,37	8,80	0,57

Es wird eben stets etwas mehr Phosphorsäure gefunden, als dem wirklichen Verbrauch der Bierasche an cc  $\frac{1}{10}$  Säure auf 100 cc Bier berechnet entspricht, so dass bei der Berechnung eines Zusatzes an Neutralisationsmitteln eine ganz geringe Menge der Bestimmung sich entziehen kann.

Die Methode ist in unserem Laboratorium wiederholt in Anwendung gezogen worden, stets mit befriedigendem Erfolge.

So konnte in einigen Fällen, in denen das nicht mit Natriumbicarbonat versetzte Bier aus dem Mutterfasse zum Vergleich mit dem neutralisirten vorlag, aus den beiden Aschen die zugesetzte Menge des Neutralisationsmittels berechnet werden, die mit der nach der mitgetheilten Methode erhaltenen stets sehr gut übereinstimmte. In einem anderen Falle wurde später zugestanden, dass das gefundene Bicarbonat — es waren 150 g für 1 hl zugesetzt worden — wirklich in dieser Menge zugesetzt war.

Allerdings, das muss ich gestehen, erfordert die Methode einen ziemlichen Zeitaufwand, die Phosphorsäurebestimmung muss peinlichst genau ausgeführt werden, mit einem Wort, die Methode ist etwas umständlich.

Ich bin gegenwärtig mit Versuchen beschäftigt, die Methode zu vereinfachen, so dass auch die Phosphorsäurebestimmung in Wegfall kommt, und hoffe, demnächst darüber berichten zu können. Ich behalte mir deshalb die Arbeiten in dieser Richtung vor.

Erlangen, December 1897.