

Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe in den letzten drei Jahren.

VON OTTO MOHR.

(Schluß.)

Auf die Fortschritte in den einzelnen Operationen der Gärungsgewerbe, wie Mälzerei, Sudhausarbeit, Maischprozeß, Gärung, näher einzugehen, ist hier nicht der Ort, da es sich hierbei weniger um chemische, wie um technische Fortschritte handelt, allerdings z. T. um Fortschritte, deren Einfluß auf die Weiterentwicklung der Gärungsgewerbe von aller weittragendster Bedeutung werden können, wie beispielsweise das Nathansche Bierbereitungungsverfahren⁶⁸⁾, das die Dauer der ganzen Bierbereitung auf wenige Tage reduziert; hier mag nur einiger Fortschritte gedacht sein, die in direktem Zusammenhang mit der Chemie stehen. Evans⁶⁹⁾ hat die schrittweise Änderung von diastatischer Kraft, Wassergehalt und Extraktergiebigkeit des Malzes auf der Tenne studiert. Bei kalter Haufenführung, die, wie auch Windisch⁷⁰⁾ fand, zu Malzen mit niedrigem Diastasegehalt führt, wie sie für Brauereizwecke erwünscht sind, wird das Maximum an diastatischer Kraft am siebenten Tage erreicht, von da ab geht dieselbe wieder zurück. Verwendung verschiedenartig zusammengesetzter Weichwässer ließ Unterschiede in Weichverlust und in Zusammensetzung der erzielten Malze nicht erkennen, nur das mit eisenhaltigem Wasser behandelte Malz zeigte am zehnten Tage gegenüber den anderen Malzen nicht unbeträchtliche Abnahme an diastatischer Kraft.

Sehr interessant und von hervorragender praktischer Bedeutung sind Beobachtungen von Windisch und Hasse⁷¹⁾ über den Verlauf des Stärkeabbaues beim Maischen, daß unmittelbar nach bei 62,5° erfolgtem und nur 15 Minuten währendem Einmaischen über 90% des gesamten durch den Maischprozeß zu erlangenden Extraktes nicht nur gelöst, sondern auch bereits völlig verzuckert sind. Soll daher eine Würze mit möglichst hohem unvergärbarem Dextringehalt erzielt werden, wie solche für Bereitung alkohol- armer, aber haltbarer Biere erforderlich ist, so müssen solche für die Zuckerbildung günstige Temperaturen überhaupt vermieden werden. Windisch⁷²⁾ erreicht dies im so-

genannten „Springmaischverfahren“, das darin besteht, daß er das z. B. bei 37,5° eingemaischte Malz in Wasser von 75—100° einspringen läßt, bis der Pfanneninhalt beispielsweise 72° hat, dann den Maischerest auf dem Bottich durch Erwärmen auf dieselbe Temperatur bringt, in die Pfanne gibt und nun während der ganzen Verzuckerungsdauer nicht unter die betreffende Temperatur heruntergeht.

Bei der Kunsthefereibereitung für die Spiritusfabrikation überläßt man bekanntlich das Hefegut zum Schutz gegen Infektion einer Milchsäuregärung, ein Verfahren, dessen Schattenseiten besonders in Zeit- und Materialverlust bestehen, da ja natürlich die Milchsäurebildung auf Kosten von Zucker vor sich geht, der dementsprechend für die Alkoholgewinnung verloren geht. Zu den mehrfachen bereits bekannten und ausgeübten Verfahren, welche diese natürliche Säuerung durch eine künstliche ersetzen, sind verschiedene neue gekommen. So bewirkt Bücheler⁷³⁾ die Säuerung durch Zugabe einer Menge Schwefel- oder Phosphorsäure zur Hefenmaische, die äquivalent ist den in Salzform vorhandenen Mengen organischer Säuren — dem Verein der Spiritusfabrikanten⁷⁴⁾ ist zu dem Hauptpatent 127355, das die Verwendung von flüchtigen Säuren der Fettsäurereihe neben Milchsäure zur Hefesäuerung zum Gegenstand hat, ein Zusatzpatent erteilt worden, laut welchem diese Säuerung auch durch Anwendung passender Saatgemische von Spaltpilzen geschehen kann, und das Säuregemisch der Maische entzogen und behufs späterer Verwendung in konzentrierte Form gebracht werden kann.

Ganz eigenartig ist ein von Young⁷⁵⁾ angegebenes Verfahren, aus hochprozentigem Alkohol durch Destillation unter Benzolzusatz wasserfreien Alkohol zu erzielen. Das erhaltene Destillat zerfällt in drei Fraktionen: eine ternäre, enthaltend Alkohol, Benzol und die Gesamtmenge des vorhanden gewesenen Wassers, eine binäre, Alkohol und den Rest Benzol enthaltend, und als dritte schließlich reinen Alkohol, der nur noch eine Spur Benzol enthält, die sich durch nochmalige Destillation mit etwas n-Hexan entfernen läßt. Ob das Verfahren eine praktische Bedeutung erlangen wird, bleibt abzuwarten, dies dürfte in erster Linie davon abhängen, ob sich die binären und ternären Gemische ohne zu große Kosten wieder in ihre Bestandteile zerlegen lassen. Péreire und Guignard⁷⁶⁾ stellen denaturierten Spiritus

⁶⁸⁾ Wochenschr. f. Brauerei 18, 354.

⁶⁹⁾ Journ. of the Federat. Inst. of Brewing 1901, 264.

⁷⁰⁾ Jahrb. Vers.- u. Lehranst. f. Brauerei Berlin 1901, 23.

⁷¹⁾ Wochenschr. f. Brauerei 19, 172.

⁷²⁾ ibid. 20, 464.

⁷³⁾ Patentschrift 123437.

⁷⁴⁾ do. 127810.

⁷⁵⁾ do. 142502.

⁷⁶⁾ Patentschrift 139387.

direkt durch Gärung her, indem sie zuckerhaltige Stoffe zunächst einer amyalkoholischen und darauf einer äthylalkoholischen Gärung unterwerfen. Bei der Destillation werden dann die reichlich gebildeten Mengen Fuselöl und der Äthylalkohol zunächst getrennt gewonnen, die Vermischung beider gibt einen für Genußzwecke unbrauchbaren Alkohol, der sich wegen hoher Leuchtkraft besonders zu Beleuchtungszwecken eignen soll.

Um Gärungssessig in hochprozentigen Essigsprit zu verwandeln, unterwirft Glock⁷⁷⁾ den Gärungssessig einer systematischen Destillation mit saurem Alkalisulfat, wodurch schließlich ein Essigsprit mit 60% Säure erhalten wird. Mohr⁷⁸⁾ hat versucht, festzustellen, ob sich die Kohlensäure im Bier nur in Form einer Lösung oder zum Teil auch in chemisch gebundener Form findet. Für letztere Annahme ließen sich keine Anhaltspunkte gewinnen, ebensowenig konnte ein Unterschied gefunden werden im Verhalten von Kohlensäure, die dem Bier durch Gärung und solcher, die durch Einpressen, sogen. Karbonisieren einverleibt war. Pasteurisiertes Bier läßt sich nach Bau⁷⁹⁾ daran erkennen, daß man das Bier in geeigneter Weise mit Rohrzucker versetzt, bei nicht pasteurisierten Bieren findet Inversion des Rohrzuckers statt, durch das Pasteurisieren dagegen ist die Invertase abgetötet oder wenigstens sehr stark geschwächt worden, so daß Inversion gar nicht oder nur in sehr geringem Maße eintritt. Gleichfalls mit pasteurisierten Bieren beschäftigt sich eine Arbeit Wills⁸⁰⁾, der besonders die Bodensätze und ihre Ursachen in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen hat. Zum allergrößten Teile bestehen die Bodensätze aus Eiweißkörnern, die im Biere bereits vor dem Pasteurisieren schwebten. Im allgemeinen neigen mäßig gehopfte, mit hoch abgedarrten Malzen hergestellte Biere weniger zu Eiweißausscheidungen wie solche aus lichten Malzen.

Bei der Spiritusfabrikation wird als Abfallprodukt bekanntlich die Schlempe gewonnen, die, soweit als Rohstoffe Kartoffeln oder Körnerfrüchte Verwendung finden, ein wertvolles Futtermittel darstellt, und deren Verwertung für die Rentabilität des Betriebes von allergrößter Bedeutung ist. Große Schwierigkeiten hat nun die Verwertung der Melasse-schlempe gemacht, die ihres hohen Salzgehaltes wegen als Futtermittel unbrauchbar ist. Die in ihr enthaltenen wertvollen Bestandteile zu gewinnen, haben verschiedene Verfahren zum

Gegenstand. So gewinnt Savary⁸¹⁾ das darin enthaltene Glycerin und die Kalisalze aus der eingedämpften Schlempe, indem er dieselbe mit Ammoniumsulfat versetzt, das ausfallende Kaliumsalz durch Filterpresse von der Flüssigkeit trennt, letzterer durch überhitzten Dampf im Vakuum das Glycerin entzieht und den Rückstand als Düngemittel verwendet. Schrader⁸²⁾ richtet sein Augenmerk auf die Gewinnung der darin enthaltenen organischen Säuren, speziell der Betainsäure. Er gewinnt dieselben in Form einer dicklichen Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch und Geschmack, die Verwendung als Zusatz zu Speisen und Futtermitteln, als Ersatz von Weinsäure und Milchsäure in Druckerei und Färberei finden sollen.

Zum Schluß muß noch einer Anzahl wichtiger analytischer Fortschritte gedacht werden. Die schon lange bekannte Tatsache, daß sich für Braugersten besonders eiweißarme Gersten eignen, hat dazu geführt, daß auf die Bestimmung des Stickstoffgehalts der Gerste bei der Bonitierung derselben besonderer Wert gelegt wird. Immerhin hat auch das alte Bonitierungssystem, das die Gerste nur nach äußeren Merkmalen, wie Mehligkeit, Hülsenbeschaffenheit, Farbe, Geruch, 1000-Körnergewicht, Sperrigkeit bewertete, nach dieser Seite hin seine guten Dienste getan. Wie Schönfeld⁸³⁾ nachweist, waren die auf der Berliner Gerstenausstellung 1902 nach dem alten System am höchsten bewerteten Gersten mit ganz verschwindenden Ausnahmen die eiweißärmsten Gersten. Für die Malzanalyse sind nach vorausgegangenen Vereinbarungen der Brauerei-Versuchsstationen Berlin, Hohenheim, München, Nürnberg, Weihenstephan, Wien und Zürich auf dem 5. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Berlin einheitliche Bestimmungen angenommen worden. Von den wichtigsten dieser Bestimmungen sei hervorgehoben, daß gegenüber den sogen. Wiener Vereinbarungen die ausschließliche Bestimmung des Extraktgehaltes im Feinmehl wieder aufgegeben worden ist, und es jetzt dem Auftraggeber freisteht, denselben in Feinmehl oder Grobschrot oder in beiden bestimmen zu lassen. Ebenso ist man bei Feststellung des spez. Gewichtes der Würze wieder zur Normaltemperatur von 17,5° zurückgekehrt.

Über die Differenzen im Extraktgehalt des Malzes aus Feinmehl und aus Grobschrot berichtet Bode⁸⁴⁾ in einer interessanten Arbeit.

⁷⁷⁾ „ 140 220.

⁷⁸⁾ Wochenschr. f. Brauerei 20. 153.

⁷⁹⁾ „ 19. 44.

⁸⁰⁾ Z. ges. Brauwesen 25. 703.

⁸¹⁾ La sucrer. indig. et colon. 1902, 234.

⁸²⁾ Patentschrift 141 564.

⁸³⁾ Wochenschr. f. Brauerei 20, 188 u. folg.

⁸⁴⁾ ibid. 20, 381.

Diese Differenzen steigen bei wachsendem Wassergehalt des Malzes zu um so höheren Werten, je größer der Prozentsatz der glasigen Körner im Malz ist, d. h. je schlechter die Auflösung desselben ist. Ebenso nehmen sie mit wachsender Farbtiefe der Würze zu.

Eine einfache Methode zur Wasserbestimmung in Körnerfrüchten, Hefe, Hopfen und dergl. gibt Hoffmann⁸⁵⁾ an, sie besteht darin, daß die zu untersuchenden Körper mit Schmieröl und Terpentinöl in einem dicht schließenden Metallkessel rasch auf 180° erhitzt und kurze Zeit lang auf dieser Temperatur erhalten werden. Dabei destilliert das Terpentinöl mit dem Wasser über und wird in einem graduierten Rohr aufgefangen, das nach Anbringung einer Korrektur direkt den Wassergehalt der untersuchten Substanz ablesen läßt.

Zur Extrakt- und Alkoholbestimmung im Bier empfehlen Ackermann und von Spindler⁸⁶⁾ die Anwendung des Zeißschen Eintauchrefraktometers. Die Alkoholbestimmung geschieht direkt durch refraktometrische Prüfung des Bierdestillats, der Extraktgehalt des entgeisteten Bieres berechnet sich aus der Formel $\text{Extrakt} = (I - I_1)k$, wobei I der Brechungsindex des nicht entgeisteten Bieres, I_1 der des Alkoholdestillats und k eine Konstante bedeuten, letztere ist aus einer größeren Versuchsreihe zu 6750 bestimmt worden, die auf diese Weise erhaltenen Zahlen für Extrakt geben denselben in Grammen für 1 Liter des Bieres an.

Um Saccharin im Bier nachzuweisen, führt Wirthle⁸⁷⁾ den Süßstoff durch Ätznatron in Salicylsäure über, die er mittels der Eisenchloridreaktion identifiziert.

Zur quantitativen Bestimmung von Stärke in Preßhefe verreibt Hedebrand⁸⁸⁾ eine gewogene Menge Hefe mit Sodalösung, zerstört die Hefe durch Einleiten von Chlor, sammelt die zurückbleibende Stärke auf einem Filter und bringt sie nach geeigneter Weiterbehandlung zur Wägung. Denselben Zweck dient ein von Neumann-Wender⁸⁹⁾ konstruiertes Amylometer, ein graduiertes Rohr, in dem das in Jodstärke übergeführte Stärkemehl durch Zentrifugieren von der Hefe getrennt wird. Eine empirische Skala gestattet direktes Ablesen des Stärkegehaltes.

Argenson⁹⁰⁾ schlägt ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung sehr kleiner Mengen Alkohol vor, man läßt den zu Aldehyd

oxydierten Alkohol auf Fuchsinlösung wirken, die durch schweflige Säure entfärbt ist. Die auftretende Färbung wird mit der einer verdünnten Permanganatlösung verglichen, nachdem man vorher einen entsprechenden Versuch mit einer Alkohollösung bekannten Gehaltes gemacht hat.

Der Äthylalkoholgehalt des Fuselöls läßt sich nach Saare und Hanow⁹¹⁾ in der Weise bestimmen, daß man den Alkohol durch Schütteln mit Chlorcalciumlösung vom Fuselöl trennt, die Ausschüttlung destilliert und im Destillat pyknometrisch den Alkohol bestimmt. Ein ähnliches Verfahren läßt sich auch zur Bestimmung des Benzols in denaturiertem Spiritus verwenden, das Schütteln des Spiritus mit der Chlorcalciumlösung wird in Meßröhren vorgenommen, die ein direktes Ablesen der Menge ausgeschiedenen Benzols gestatten. Komorowski⁹²⁾ empfiehlt, die Fuselölbestimmung im Spiritus kolorimetrisch vorzunehmen, bei Zusatz von Salicylaldehyd und Schwefelsäure färbt sich fuselhaltiger Spiritus rot, eine Vergleichsskala erhält man mit Isoamylalkohollösungen bekannten Gehaltes. Eine Arbeit Marckwalds⁹³⁾ beschäftigt sich mit der Trennung der Fuselamylalkohole, besonders mit der Isolierung des optisch-aktiven Amylalkohols, der sich in größter Menge aus Melassefuselöl gewinnen ließ. Die Trennung gelang durch fraktionierte Kristallisation der Baryumamylsulfate.

Über eine Anzahl Arbeiten, die auf ein Preisausschreiben hin eingelaufen waren, und den Nachweis von Essigessenz neben Gärungsessig zum Gegenstand hatten, berichtet Rothenbach⁹⁴⁾. Eine der Methoden besteht darin, daß der zu untersuchende Essig mit alkoholfreiem Chloroform geschüttelt und der Chloroformauszug mit einem Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure versetzt wird. Bei Gegenwart von Gärungsessig bildet sich an der Trennungsschicht von Säure und Chloroform eine dunkelrote Zone, deren Farbintensität mit wachsendem Essigessenzgehalt abnimmt. Eine andere Methode läßt zu dem Essig etwas Jodlösung und konzentrierte Schwefelsäure geben, beim Umschütteln geben Gärungssessige dunkelrote Färbung und sehr rasch eintretende Trübung der Flüssigkeit. Bei Gegenwart erheblicherer Mengen Essigessenz bleibt diese Reaktion aus.

⁸⁵⁾ *ibid.* 19, 301.

⁸⁶⁾ *Z. ges. Brauwesen* 26, 441.

⁸⁷⁾ *Chem.-Ztg.* 24, 1035.

⁸⁸⁾ *Z. Unters. Nahr.- u. Genußm.* 1902, 58.

⁸⁹⁾ *Verh. Naturf.-Ges.* 1902, II, 1. Hälfte 96.

⁹⁰⁾ *Bll. Soc. chim. Paris* 27, 1000.

⁹¹⁾ *Z. f. Spiritusind.* 25, 68.

⁹²⁾ *Chem.-Ztg.* 1903, 807, 1086.

⁹³⁾ *Berl. Berichte* 35, 1595.

⁹⁴⁾ *Essig-Ind.* 6, 49, 59.