

Säurezahl ergab, als dem frischen Präparate zukam; doch konnte ich mir dieses nicht erklären, außer daß aus Kork und Staub Säuren gebildet wurden, die sich der ursprünglich vorhandenen Säuremenge hinzuzusädierten.

Die frühere Methode kann auch so ausgeführt werden, daß Phenolphthalein und überschüssiges Natronhydrat zugesetzt wird, und daß man dann den Überschuß mit Salzsäure zurücktitriert. Ich fand, daß die Resultate in beiden Fällen dieselben sind.

Ich habe nun gefunden, daß diese direkte Titration nicht den vollen Säuregehalt ergibt, sondern bloß die Hälfte. Den vollen Säuregehalt bekommt man nur, wenn das Wasserstoffsperoxyd vollständig durch Natronlauge in der Wärme zerstört ist.

Die alte Manier der Titration mag gut genug sein, wenn es sich darum handelt, den relativen Säuregehalt solcher Proben zu bestimmen, sie gibt aber keinen Aufschluß betreffs der vom Fabrikanten wirklich verwendeten Menge und der wirklich gegenwärtigen Säure.

Um die ganze Menge der Säure zu finden, verfuhr *Schoene*¹⁾ folgendermaßen. Das Wasserstoffsperoxyd wurde mit überschüssigem Ammoniak zur Trockne verdampft und der aus Kieselsäure und schwefelsaurem Ammonium bestehende Rückstand gewogen. Der Glühverlust, der auch zum Teil von den Hydraten der Kieselsäure herrührt, wurde dann als schwefelsaures Ammonium in Rechnung gebracht.

Dieses ist die einzige Literaturangabe, welche sich mit Bestimmung der Säure beschäftigt. Ich halte dieselbe im allgemeinen für brauchbar, wenn es sich darum handelt, die Schwefelsäure zu bestimmen. Neuerdings wird aber Schwefelsäure nicht oft oder nicht allein verwendet, sondern mit anderen Säuren, speziell Phosphorsäure zusammen, welche letztere nicht so leicht durch Glühen angetrieben werden kann. *Schoenes* Methode ist daher nicht allgemein anwendbar. Ich verfare also wie folgt:

Zu 50 ccm offizinellem Wasserstoffsperoxyd werden in einer Platinschale 10—15 ccm $\frac{1}{5}$ -n. Natronlauge zugesetzt. Dann erwärmt man schwach, bis die Sauerstoffentwicklung aufgehört hat, und läßt wieder erkalten, worauf nach Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{1}{5}$ -n. Salzsäure zurücktitriert wird.

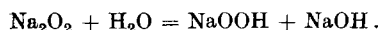
Es zeigt sich, daß doppelt soviel Natronlauge verbraucht wird als bei kalter Titration.

In keinem Falle sollte die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds in Glas vorgenommen werden. Die Sauerstoffentwicklung geht in Glas sehr langsam vor sich und erreicht höhere Temperatur, was zur Folge hat, daß das Glas stark angegriffen wird.

Bei Zufügung von Platindrähten, die die Sauerstoffentwicklung katalytisch beschleunigen, ist aber auch die Verwendung von Glasgefäßen zulässig. Die Erklärung für das merkwürdige Verhalten des Wasserstoffsperoxyds ist in den Arbeiten von *Tafel*²⁾ über Natriumsperoxyd zu finden oder läßt sich von diesen ableiten.

Tafel fand, daß Na_2O_2 durch Alkohol in ein

unlösliches Hydrat des Natriumsperoxyds und Natronhydrat zersetzt wird:



Er beschreibt das Hydrat als in Alkohol unlöslich und in Wasser mit stark alkalischer Reaktion löslich und sehr leicht unter Sauerstoffverlust zersetzlich, selbst bei 0°. Die von ihm beobachtete stark alkalische Reaktion ist daher wohl teilweiser Zersetzung zuzuschreiben.

Setzen wir zu H_2O_2 NaOH , so bildet sich zunächst $\text{NaO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Das NaO_2 zerfällt aber zur selben Zeit in NaOOH und NaOH . Dies letztere kann durch Säure mit Hilfe von Phenolphthalein titriert werden, dagegen nicht so NaO.OH .

Das Hydrat NaO.OH ist jedoch nicht indifferent gegen konz. Säuren in Alkohol; so bildet Salzsäure einen Körper NaOCl . Seine Vermutung, daß diese Substanz identisch mit unterchlorigsaurem Natrium ist, widerlegt *Tafel* selbst.

Unterchlorigsaures Natrium muß daher eine andere Konstitution haben und muß wohl eher von einem dreiatomigen Chlor abgeleitet werden,

$\text{Na} - \overset{\text{|||}}{\text{Cl}} - \text{O}$, welche Annahme jedenfalls wahrscheinlicher ist, als die auch schon vorgeschlagene Ableitung von einem dreiwertigen Natrium.

Aus meinen oben beschriebenen Versuchen geht daher hervor, daß die Verbindung *Tafels*, NaO.OH , keine alkalische Reaktion gegen Phenolphthalein besitzt, entgegen *Tafels* Behauptung, daß sie stark alkalisch sei.

Ich habe Phenolphthalein als Indicator gewählt, weil in der Kälte dieses Reagens nicht so leicht gebleicht wird wie viele andere, und weil auch die Titration der Phosphorsäure dann möglich ist.

Die durch Neutralisation gebildeten Salze sind bei Gegenwart von Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure Na_2SO_4 , NaCl , HNa_2PO_4 .

Auf die vorhandenen Säuren wird zunächst qualitativ geprüft. Nehmen wir an, es seien Salzsäure und Phosphorsäure gefunden worden. Dann zersetzen wir das Wasserstoffsperoxyd in angegebener Weise und bestimmen im Rückstand die Phosphorsäure. Aus der Differenz ergibt sich die Salzsäure, wenn wir die totale Säure bestimmt haben.

Für technische Untersuchungen genügt es zunächst, die freie Säure durch direkte kalte Titrierung zu bestimmen und das Resultat mit 2 zu multiplizieren. Die früher oft verwendete Borsäure wird in bekannter Weise in glycerinhaltiger Lösung bestimmt.

Fortschritte in der Chemie der Gärungsgewerbe im Jahre 1908.

Von O. MOHR.

(Schluß von Seite 630.)

V. Gärungserzeugnisse. Bier, Alkohol, Essig.

Bei Bierbereitung an verschiedenen Orten aus den gleichen Rohstoffen, mit derselben Hefe nach dem gleichen Verfahren wur-

¹⁾ Fresenius Zeitschr. 18, 133.

²⁾ Berichte der deutschen Chem. Gesellschaft
27, 816 u. 2297.

den, wie W. Windisch¹¹⁶⁾ berichtet, trotz sehr verschiedenartig zusammengesetzter Brauwässer vollkommen qualitätsgleiche Biere erhalten, auch die Gärungserscheinungen waren die gleichen. Allerdings ergab ein Parallelversuch mit einem mit Gips versetzten Wasser eine etwas erhöhte Bierqualität.

Die Lichtempfindlichkeit des Bieres, die sich in Verschlechterung des Geruchs und Geschmacks des Bieres infolge von Belichtung äußert, besteht nur gegenüber den ultravioletten Strahlen. Will man daher prüfen, ob Bierflaschenglas das Bier genügend gegen Licht schützt, so gelingt dies nach J. Brand¹¹⁷⁾ schnell in der Weise, daß man die Flasche mit einer lichtempfindlichen Flüssigkeit füllt, z. B. mit einer Lösung von Ferriammoniumcitrat, Ferrixyankalium und Oxalsäure, und der Sonnenbestrahlung aussetzt. In dunkelbraunen Flaschen ist die Lösung auch nach mehrstündiger Belichtung kaum verändert, in grünen ist sie tiefblau geworden.

Beim Pasteurisieren hefereicher Flaschenbiere braucht, wie F. Schoenfeld und W. Hofmann¹¹⁸⁾ beobachtet haben, eine Temperatur von 60° nicht überschritten zu werden, da die Hefen bei dieser Temperatur sicher abgetötet werden, nachdem sie bereits bei 45—55° ihr Gärvermögen verloren haben. Die Bildung eines Bodensatzes im pasteurisierten Bier soll nach D. Bailey¹¹⁹⁾ vermieden werden, wenn das Bier vor dem Pasteurisieren kalt gelagert und filtriert wurde. Der beim Pasteurisieren entweichende Alkohol und die Kohlensäure werden in einem gesonderten Gefäß aufgefangen und nach dem Abkühlen wieder mit dem Bier vereinigt.

Einige Mitteilungen zur Bieranalyse macht J. Race¹²⁰⁾. Zunächst gibt er Formeln zur refraktometrischen Extrakt- und Alkoholbestimmung, die etwas von den Barth'schen Formeln¹²¹⁾ abweichen, die aber im Gegensatz zu diesen letzteren auch für Biere mit mehr wie 4,5% Alkohol anwendbar sein sollen. Zur Chlorbestimmung soll das Bier nach dem Eindampfen in Gegenwart von Bariumcarbonat unvollständig verascht werden, die Bestimmung des Phosphorsäuregehalts in der Asche kann zur Unterscheidung zwischen Malzbieren und Surrogatbieren herangezogen werden. Zum Nachweis von Fluor im Bier schlägt J. Flamaud¹²²⁾ vor, das Fluor als Bariumfluorid zu fällen und den Niederschlag mit Schwefelsäure auf Fluorwasserstoffentwicklung zu prüfen.

H. Masing¹²³⁾ hat von neuem die Zusammensetzung der Dämpfe aus Alkoholwassergemischen experimentell bestimmt, und zwar außer bei 760 mm Druck auch bei 400 mm, 220 mm und 40 mm. Die Ergebnisse sind in eine Tabelle zusammengefaßt.

Die Destillation von Wein und anderen vergorenen Flüssigkeiten im Vakuum liefert nach Ch. Girard, Truchon und Laroche¹²⁴⁾ hochgrädige Branntweine, in denen sich alle aromatischen Stoffe der vergorenen Flüssigkeiten wiederfinden, die Destillate sind infolge der niedrigen Destillationstemperatur furfurofrei. J. N. Watt¹²⁵⁾ hat sich ein solches Vakuumdestillationsverfahren patentieren lassen. Er will dadurch eine sehr weitgehende Trennung der verschiedenen Gärungsprodukte erzielen.

Von neuen Destillations- bzw. Rektifikationsverfahren mag ein solches von F. Pamppe¹²⁶⁾ erwähnt sein, der einerseits fuselfreien Alkohol und andererseits möglichst reines Fuselöl dadurch erhalten will, daß er das zunächst erhaltene alkoholhaltige Fuselwassergemisch in den Apparat zurückführt, wenn die Entgeistung so weit vorgeschritten ist, daß bei dieser Zuleitung schnelle und völlige Verdampfung des Alkohols und der Fuselöle möglich ist. Die kondensierten Dämpfe werden dann durch eine Zentrifuge in Öl und Alkoholwassergemisch getrennt.

Ein Verfahren¹²⁷⁾ zur Abscheidung von Nachlauf aus Spiritus, Branntwein u. dgl. läßt die zu destillierende Flüssigkeit nur an der Oberfläche erhitzen, während die tiefergelegenen Partien gekühlt werden. Der Erfolg soll darin bestehen, daß nur Vorlauf und Alkohol abdestillieren, während die höhersiedenden Anteile im Destillationsgefäß verbleiben. Einen periodischen Spiritusdestillierapparat für Vorlesungszwecke beschreibt E. Donath¹²⁸⁾.

Aus vergorenen Maischen aus Kaktusfeigen, die ca. 6% Alkoholausbeute ergeben, läßt sich, wie A. Sanna¹²⁹⁾ mitteilt, durch mehrfache Destillation ein Trinkbranntwein von Kognakcharakter bereiten.

Die Wirkung der Holzkohlenfiltration auf Rohspiritus besteht nach Versuchen von A. Bogojawlensky und V. Humnicki¹³⁰⁾ in einer Verminderung des Gehalts an Estern, Fuselölen, Furfurol, weiter im Neutralisieren der Säuren durch die alkalischen Aschebestandteile der Kohle. Der Aldehydgehalt steigt bei der Filtration. Der Hauptwert der Filtration liegt in der Verminderung der oxydierbaren Stoffe, ein Erfolg, der sich vielleicht wirkungsvoller und billiger durch Permanganat erzielen läßt. Die Primaspritausbeute wird nur geringfügig verbessert. W. L. Dudley¹³¹⁾ berichtet über Holzkohlenfiltration von Getreidebranntweinen, im Gegensatz zur vorstehenden Arbeit ist er der Ansicht, daß Oxydationsvorgänge dabei nicht auftreten. Der Reinigungsgrad, namentlich bezüglich der Fuselöle, ist weitgehend von der Filtriergeschwindigkeit abhängig. Furfurol, Fette und ätherische Öle werden völlig entfernt.

¹¹⁶⁾ Jahrb. Vers. u. Lehranst. f. Brauerei **11**, 40.

¹¹⁷⁾ Z. ges. Brauwesen **31**, 333.

¹¹⁸⁾ Wochenschr. f. Brauerei **25**, 221.

¹¹⁹⁾ Engl. Pat. 15 254, nach Wochenschr. f. Brauerei **25**, 312.

¹²⁰⁾ J. Soc. Chem. Ind. **27**, 544.

¹²¹⁾ Diese Z. **19**, 623 (1906).

¹²²⁾ Bl. soc. chim. Belg. **22**, 451.

¹²³⁾ Chem.-Ztg. **32**, 745.

¹²⁴⁾ Moniteur Scient. **22**, II, 497.

¹²⁵⁾ Franz. Pat. 379 551 nach Z. f. Spiritus-Ind. **31**, 141.

¹²⁶⁾ D. R. P. 205 034.

¹²⁷⁾ D. R. P. 203 074.

¹²⁸⁾ Z. f. chem. Apparatenkunde **3**, 360.

¹²⁹⁾ Staz. sperim. agric. **41**, 550.

¹³⁰⁾ Diese Z. **21**, 1639 (1908).

¹³¹⁾ J. Am. Chem. Soc. **30**, 1784.

Die „Veredlung“ vergorener Flüssigkeiten oder der daraus erhaltenen Destillate bezweckt eine Reihe verschiedener Verfahren, am einfachsten und vermutlich am wirkungslosesten ist das Verfahren von J. L. Devignes¹³²⁾, der die Flüssigkeiten einfach mit komprimierter Luft behandelt. Die Elektrizität unter gleichzeitiger Einführung von Sauerstoff benutzt die Handels- und Industriegesellschaft¹³³⁾, ein Verfahren, in dem Ozon das wirksame Agens sein dürfte. Ein drittes Verfahren¹³⁴⁾ veredelt mittels hochgespannter Induktionsströme. Auf rein chemischem Wege, mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd, Braunstein und Kohlepulver altern Ph. Schlichting und Cohn¹³⁵⁾ Spirituosen.

Der typische Geruchsstoff in echtem Jamaikarum ist nach K. Micko¹³⁶⁾ eine farblose, leicht flüchtige Substanz, die in europäischen Edelbranntweinen und „synthetischen“ Rumen fehlt.

Bei der chemischen Untersuchung von Edelbranntweinen ergeben sich zwischen den Resultaten verschiedener Untersuchungsstationen häufig größere Differenzen. Nach A. Gardrat¹³⁷⁾ erklären sich Differenzen im Estergehalt aus der leichten Flüchtigkeit der Ester, namentlich aus verdünnten Branntweinen. Der Gehalt an höheren Alkoholen war häufig infolge ungleichmäßiger Vergleichslösungen verschieden gefunden. Zur Bewertung ist jedenfalls die Kostprobe der Analyse vorzuziehen. In einer weiteren Veröffentlichung¹³⁸⁾ gibt derselbe Verf. eine größere Zahl von Analysen von Weinbranntweinen, Rohspiritus und Handelsspirit. Aus Tabellen von A. Frank-Kamenetzky¹³⁹⁾ kann für Kognak direkt Alkohol- und Extraktgehalt abgelesen werden, wenn spez. Gew. und Refraktionsvermögen im Eintauchrefraktometer bekannt ist. Heike¹⁴⁰⁾ schlägt vor, zur raschen zolltechnischen Prüfung, ob der Gehalt eines Branntweins an Gärungsnebenprodukten 1% überschreitet, je 10 ccm des Branntweins und eines solchen, der als Vergleichsobjekt dienen soll und mit 1% Fuselöl versetzt ist, mit je 10 ccm schwacher Permanganatlösung gleichzeitig zu versetzen. Die schneller entfärbte Probe war reicher an Neben-erzeugnissen. Kleine Mengen von Benzol in denaturiertem Spiritus, die sich nach der Saarechen Methode (Abscheidung mit Chlorcalciumlösung) nicht mehr bestimmen lassen, kann man nach D. Holde und G. Winterfeld¹⁴¹⁾ mit Hilfe einer Destillationsmethode aus dem stark zu verdünnenden Spiritus bestimmen.

Das Aminosäure spaltende Enzym der Hefe, die Amidase (siehe Ref. No. 82)

kann nach J. Effront¹⁴²⁾ zur Gewinnung von Ammoniak neben Fettsäuren, hauptsächlich Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure aus den Destillationsrückständen der Brennereien benutzt werden. Auch Bodenbakterien, Impfung mit Gartenerde, die auf 70–80° erhitzt war, führen zum gleichen Ziel. Der bei Verarbeitung von Melasseschlempe auf Ammoniak und Cyan als zurzeit wertloses Nebenprodukt entstehende Teer kann nach P. Rinckleben¹⁴³⁾ vielleicht auf Pyridinbasen und Kreosot verarbeitet werden.

Referate über die auf dem II. Kongreß für Verwendung von denaturiertem Spiritus gehaltenen Vorträge finden sich Z. f. Spiritus-Ind. **31**, 225, 234, 417, 426. Die Vorträge beziehen sich fast ausnahmslos auf französische Verhältnisse.

T. Herdberg¹⁴⁴⁾ schlägt als Denaturierungsmittel für Spiritus ein Gemenge von Phenylcarbylamin und Thiokresol vor, bei dem furchtbaren Geruch dieser Stoffe würden ganz geringe Mengen Denaturierungsmittel genügen.

Zur Extraktbestimmung in Essig empfehlen K. Windisch und P. Schmidt¹⁴⁵⁾ zwecks vollkommener Verjagung der Essigsäure den Verdampfungsrückstand aus dem Essig vor dem Trocknen im Trockenschrank nochmals in Wasser aufzulösen und wieder einzudampfen. Utz¹⁴⁶⁾ gibt eine neue Methode zum Nachweis von Mineralsäuren in Essig an. Beim Erhitzen mit etwas Rohrzucker bilden sich in mineralsäurehaltigem Essig geringe Mengen eines mit Äther ausschüttelbaren Stoffes, der mit Resorcin und rauchender Salzsäure intensive Rosa- bis Rotfärbung gibt. K. Farnsteiner¹⁴⁷⁾ macht darauf aufmerksam, daß sich in allen Flüssigkeiten, welche die Essiggärung durchgemacht haben, aldehydartige Stoffe mit Reduktionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung finden. Auf sie ist bei etwaigen Zuckerbestimmungen Rücksicht zu nehmen.

Gegenüber sehr geringen Mengen schwefliger Säure in Essigessenz, wie sie Fresenius¹⁴⁸⁾ beobachtete, findet Rothenbach¹⁴⁹⁾ Mengen zwischen 0,6 und 60 mg in 1 l.

H. Frings¹⁵⁰⁾ beschreibt einen Titrierapparat mit automatischer Nullpunkteinstellung und einen Destillierapparat zur Untersuchung von Essig, Essigmaishe u. dgl.

Zur Schellackanalyse.

Von H. ENDEMANN.

(Eingeg. d. 12./2. 1909.)

Zur Erläuterung meiner Mitteilung in dieser Zeitschrift **20**, 1776, wünsche ich zunächst hinzuzufügen, daß mit der Vorschrift, den mittels Salz-

¹³²⁾ Franz. Pat. 379 036, nach Z. f. Spiritus-Ind. **31**, 141.

¹³³⁾ D. R. P. 203 281.

¹³⁴⁾ D. R. P. 199 265.

¹³⁵⁾ D. R. P. 200 395.

¹³⁶⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **16**, 433.

¹³⁷⁾ Moniteur Scient. **22**, I, 145.

¹³⁸⁾ Moniteur Scient. **22**, I, 302.

¹³⁹⁾ Z. öff. Chem. **14**, 185.

¹⁴⁰⁾ Z. f. Zollwesen u. Reichssteuern **8**, 165.

¹⁴¹⁾ Chem.-Ztg. **32**, 313.

¹⁴²⁾ Moniteur Scient. **22**, II, 429.

¹⁴³⁾ Chem.-Ztg. **32**, 343.

¹⁴⁴⁾ Franz. Pat. 378 988, nach Z. f. Spiritus-Ind. **31**, 190.

¹⁴⁵⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **15**, 269; Essig-Ind. **12**, 257.

¹⁴⁶⁾ Österr. Chem.-Ztg. 1908, Nr. 24, nach Essig-Ind. **13**, 19.

¹⁴⁷⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **15**, 321.

¹⁴⁸⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. **14**, 199.

¹⁴⁹⁾ Essig-Ind. **12**, 155.

¹⁵⁰⁾ Essig-Ind. **12**, 265.