

Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 581—584

Aufsatzteil und Vereinsnachrichten

22. November 1921, Nr. 93

Mikro-Elementaranalyse nach Pregl¹⁾.

Neue Form des Druckreglers und der Mariotteschen Flasche.

Von A. SCHOELLER. Mikrochemisches Laboratorium, Tübingen.

Pregl selbst hat 1917 in ausführlicher Weise seine Methoden begründet und erläutert²⁾. Kürzlich erschien ein erschöpfender Auszug, durch neuere Erfahrungen ergänzt von H. Lieb³⁾. Nach dem heutigen Stand des Verfahrens lassen sich mit 2—5 mg Substanz Analysen ausführen, die an Genauigkeit die übliche Makroanalyse nicht nur erreichen, sondern in manchen Fällen (bei schwer verbrennlichen Körpern) übertreffen. Hier soll nur ein kurzer Überblick darüber gegeben werden, für alle Einzelheiten sei auf die angeführten Veröffentlichungen verwiesen.

Zur Kohlenwasserstoffbestimmung wird die Substanz im Sauerstoffstrom verbrannt; als oxydierende Schicht dient eine Mischung von Kupferoxyd und Bleichromat, die durch einen besonderen „Langbrenner“ erhitzt wird. Zur Zurückhaltung der Halogene kommt vor und hinter die Mischung eine Schicht Silberwolfe; zum Schluß, um die Oxyde des Stickstoffs zu binden, eine geringe Menge Bleisuperoxyd, durch siedendes Cymol in einer „Hohlgranate“ auf konstanter Temperatur gehalten. Die Vergasung der Substanz erfolgt durch einen gewöhnlichen Bunsenbrenner. Das Rohr liegt auf einem mit vier Füßen versehenen Blechgestell; der vom Langbrenner erhitzte Teil des Rohres wird durch eine Drahtnetzrolle oder Blechschiene geschützt, die Wärme durch einen „Drahtnetzunnel“ auf dem Gestell zusammengehalten. Die Granate ist auf ein besonderes Gestell mit Mikrobrenner montiert.

Zur vollständigen Verbrennung ist eine gleichmäßige Stromgeschwindigkeit der Gase im Rohr von 3—4 cm in der Minute von größter Wichtigkeit. Sie wird durch einen „Bremspfropfen“ vor dem Bleisuperoxyd und einen „Druckregler“ für den Sauerstoff erreicht. Der Pfropfen wird aus zusammengedrücktem Asbest gebildet, der so gestopft wird, daß bei einem Druck von etwa 70 mm die erwähnte Sauerstoffmenge das Rohr passieren kann. Der Regler besteht aus einem kleinen, mit verdünnter Natronlauge gefülltem, verstellbarem Glockengasometer. Bei der Verbrennung muß der Druck auf etwa 100 mm gesteigert werden. Der einem Gasometer entnommene Sauerstoff wird durch Quetschhahn geregelt, der Überschuß entweicht durch die Sperrlösung des Druckreglers. Auf den Druckregler folgt ein Blasenähler, der einmal geeicht, jederzeit gestattet, die Stromgeschwindigkeit zu überwachen. An den Zähler ist ein kleines Trocken-U-Rohr, mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllt, angeschmolzen. Das Verbrennungsrohr wird durch einen Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen Bohrung eine mit dem U-Rohr verbundene Kapillare gesteckt wird. Das andere Ende des Rohres ist zu einem Schnabel verjüngt, an dem durch besonders behandelte Kautschukschlauchstücke die Absorptionsapparate befestigt werden.

Diese sind röhrenförmig und wie üblich mit Chlorcalcium oder Natronkalk und Chlorcalcium gefüllt. Da die Apparate offen gewogen werden, muß nach jeder Verbrennung der Sauerstoff durch Luft verdrängt werden. Hierfür ist ein besonderer Gasometer und Druckregler erforderlich. Ein zwischen den beiden Druckreglern und dem U-Rohr befindlicher Dreiweghahn gestattet jederzeit, Sauerstoff oder Luft durch das Rohr zu leiten. Um Gewichtskonstanz der Apparate zu erreichen, sind die Öffnungen in besonderer Weise kapillar verengt, sie bieten dadurch dem Gasstrom einen gewissen Widerstand. Um diesen auszugleichen, da sonst Wasser- und Kohlensäureverluste in den Kautschukverbindungen entstehen, dient die Mariottesche Flasche. Sie ist auf einem besonderen Dreifuß aufgestellt und übt eine schwach saugende Wirkung aus, die durch einen verstellbaren „Hebel“ geregelt, so eingestellt wird, daß nach Anbringen der Apparate die ursprüngliche Blasenzahl im Zähler wieder erreicht wird.

Die Apparate müssen nach dem Abnehmen sorgfältig gereinigt werden. Die eigentliche Verbrennung dauert 20—25 Minuten, das Abkühlen der Apparate 15, so daß in Zwischenräumen von 45—50 Minuten die Verbrennungen reihenweise ausgeführt werden können.

Neue Kautschukschläuche müssen für die Sauerstoffleitung einer künstlichen „Alterung“ unterzogen werden, da sie sonst kohlenwasserstoffhaltige Dämpfe abgeben könnten.

Da während des Krieges die für das geschilderte Verfahren unbedingt erforderlichen guten Kautschukschläuche nicht mehr zu haben

waren, stellten E. Müller und H. Willenberg⁴⁾ eine Apparatur zusammen, bei der nur Glasschliffe verwendet werden. Der Sauerstoff wird durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Perhydrol auf Kaliumbichromat entwickelt⁵⁾. Die durch Hahnstöpsel verschließbaren Absorptionsapparate werden wie beim Dennstedtschen Verfahren nur mit Sauerstoff gefüllt verschlossen gewogen.

Bei der ersten Ausführung wird der Sauerstoffentwickler mit Druckregler und Trockenrohr auf ein Brett montiert, das auf drei Kugellagern leicht beweglich ist, dem Trockenrohr folgt ein Schliff, der auf das Verbrennungsrohr paßt, durch Verschieben des Brettes kann es geöffnet und verschlossen werden. Die Mariottesche Flasche ist beibehalten.

Bei der zweiten Ausführung wird auf Druckregler und Mariottesche Flasche verzichtet. Der Sauerstoff, durch Glashahn geregelt, wird durch ein eingeschmolzenes Rohr in das Verbrennungsrohr geleitet und dieses durch eine aufgeschliffene Kappe verschlossen. Das Ganze kann somit fest montiert werden, an die Absorptionsapparate schließt sich ein kleiner Blasenähler an.

Um die geringere Dichte des Sauerstoffs in den nach der Verbrennung erwärmten Apparaten auszugleichen, wird vor dem Abnehmen der letzte Hahn geschlossen und kurze Zeit der volle Sauerstoffdruck von etwa 30 cm auf die Apparate einwirken lassen. Außerdem werden sie während der Verbrennung durch feuchte Lappen gekühlt. Vor der Wägung muß zum Druckausgleich ein Hahn kurz geöffnet werden.

Das Verbrennungsgestell fällt fort, das Rohr wird durch die Granate und einfache, mit Dächern versehene Halter auf den Brennern gestützt. Da für die genannten Forscher schwefelhaltige Verbindungen nicht in Frage kommen, verwendeten sie Quarzrohre und eine Füllung ohne Bleichromat.

Da seit einiger Zeit wieder einwandfreie Schläuche zur Verfügung stehen, hat F. Wrede⁶⁾ vorgeschlagen, auch bei Verwendung der sich so sehr gut bewährenden angeschliffenen Absorptionsapparate mit dem sehr viel billigeren und bequemeren Bombensauerstoff zu verbrennen und das Rohr nach Pregl mit einem Kautschukstopfen zu verschließen. Wrede regelt den Sauerstoff, einem Gasometer ohne Druckregler entnommen, durch Quetschhahn, der nach der Verbrennung zum Ausgleich des erwähnten Dichteunterschiedes voll aufgedreht wird.

Nach meinen Erfahrungen ist aber auch unter diesen Umständen eine Regelung des Druckes zur Erreichung gleichmäßig zuverlässiger Werte wichtig, erleichtert auch, besonders bei flüchtigen oder sonst schwer verbrennlichen Körpern mit hohem Kohlenstoffgehalt die Arbeit. Ich verwende als Gasometer (nach Hempel) für den Sauerstoff zwei Rundkolben von 750 ccm, die mit den aus der Skizze ersichtlichen Ansätzen versehen und durch einen weiten Gummischlauch verbunden sind. Die Druckregelung erfolgt sehr einfach durch Einstellen des oberen Kolbens auf den gewünschten Höhenunterschied. Da es auf den Millimeter nicht ankommt, braucht während der Verbrennung der Kolben höchstens einmal verstellt zu werden. Für das „Durchspülen“ wird er 1—2 cm höher eingestellt, zum Dichteaussgleich vor dem Abnehmen der Absorptionsapparate etwa 50 cm hoch. Der Ausgleich wird so sicher erreicht, eine Kühlung der Apparate ist nicht erforderlich. Als Sperrflüssigkeit dient 50% Kalilauge, die den Natronkalk im Trockenrohr entlastet und deren geringe Dampfspannung eine schnelle Erschöpfung des Chlorcalciums verhindert. Der obere Kolben wird durch ein Natronkalkrohr verschlossen. Die Kolben werden in gewöhnliche Stativklammern eingespannt, die Wulste an den Halsen verhindern ein Durchrutschen. Das Gasableitungsrohr wird so gebogen, daß es in Höhe des Verbrennungsrohres endigt, es wird Glas an Glas durch Kautschukschlauch mit dem an das Trockenrohr angeschmolzenen Blasenähler verbunden. Das Rohr in der aus der Skizze ersichtlichen Form ist leicht zu füllen, der angewärmte Schliff wird mit Wachs gedichtet. Das Ende des Rohres ist zu einer feinen Spitze ausgezogen, die in die Bohrung des Verschlusstopfens des Verbrennungsrohres paßt. Das Stativ für die Gasometerkolben und ein kleineres für das Trockenrohr werden auf ein Brettchen geschraubt. Um dieses zum Öffnen und Schließen des Rohres leicht beweglich zu machen (ähnlich der ersten Müller-Willenbergschen Ausführung), wird es auf zwei parallele Glasröhren von etwa 12 mm Durchmesser

³⁾ J. pr. Ch. 99, 34 [1919].

⁴⁾ Diese Art der Sauerstoffentwicklung ergibt leicht zu hohe Wasserstoffwerte. Die Apparatur wird daher jetzt mit einer „Fangvorrichtung“ für mitgerissene Wasserstoffsuperoxyddämpfe versehen. Bei der Entwicklung des Sauerstoffs aus Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd (nähere Angaben in einer folgenden Mitteilung über Mikro-Kippapparate), wird diese Fehlerquelle sicher vermieden, da der feuchte Sauerstoff durch eine mehrere Zentimeter dicke Schicht des Permanganats hindurch muß. Bei hohen Außentemperaturen wird bei beiden Entwicklungsmethoden das Chlorcalcium im Trockenrohr schnell erschöpft und muß nach einigen Analysen erneuert werden.

⁵⁾ Chem. Ztg. 44, 603 [1920]. Für einige Mitteilungen über seine Erfahrungen, die er demnächst an anderer Stelle veröffentlichen will, möchte ich Herrn Dr. F. Wrede auch hier meinen besten Dank aussprechen.

* Herr Dr.-Ing. A. Schoeller sandte uns einige Mitteilungen über Verbesserung der Apparatur für die Mikroanalyse zur Veröffentlichung. Wir baten den Verfasser, uns bei der Gelegenheit eine kurze Darstellung des gegenwärtigen Standes dieser so wichtigen analytischen Methode zu geben. Der hier vorliegende Aufsatz ist somit erst nach Abfassung der später abdruckenden Einzelaufsätze niedergeschrieben worden. Die Schriftleitung.

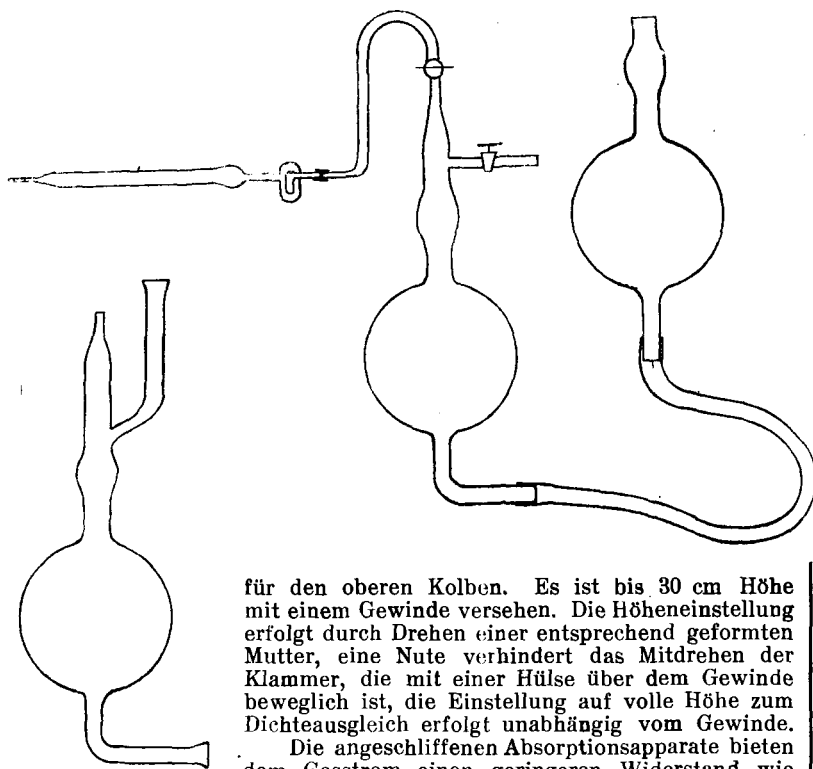
¹⁾ Die quantitative organische Mikroanalyse. Springer, Berlin 1917.

²⁾ Mikroanalyse nach Pregl. Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Lieferung 16. Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1921.

In der gleichen Lieferung, einzeln im Buchhandel zu haben, berichtet J. V. Dubsky über seine noch zu erwähnende Halb-Mikroelementaranalyse und A. Fodor über die Mikro-Kjeldahl-Stickstoffbestimmung.

gelegt, die senkrecht zur Verlängerung des Rohres auf der Tischplatte liegen. Das Zuleitungsrohr für den Sauerstoff wird so angebracht, wie es zur Aufstellung der Bombe am bequemsten ist und kann mit dem Druckreduzierventil durch eine Glasrohrleitung — durch kurze Schlauchstücke beweglich gemacht — dauernd verbunden werden. Der Sauerstoff kommt so kaum mit Kautschuk in Berührung. Eine Füllung genügt für 4–5 Verbrennungen. Während der Verbrennung wird der Glashahn des Ableitungsrohres voll geöffnet und wie schon erwähnt, die Stromgeschwindigkeit lediglich durch Einstellen der oberen Kugel geregelt. Die Regelung ist sehr einfach und schließt eine ruckweise Änderung, wie sie bei Glas- oder Quetschhähnen kaum zu vermeiden ist, vollständig aus.

Genauer und bequemer, aber etwas umständlicher in der Aufstellung ist ein besonderes, neben das Brettchen aufgeschraubtes Stativ



für den oberen Kolben. Es ist bis 30 cm Höhe mit einem Gewinde versehen. Die Höheneinstellung erfolgt durch Drehen einer entsprechend geformten Mutter, eine Nute verhindert das Mitdrehen der Klammer, die mit einer Hülse über dem Gewinde beweglich ist, die Einstellung auf volle Höhe zum Dichtausgleich erfolgt unabhängig vom Gewinde.

Die angeschlossenen Absorptionsapparate bieten dem Gasstrom einen geringeren Widerstand wie die Preglschen, der Widerstand des folgenden Blasen Zählers ist schon merklicher, daher fallen bei seiner Anwendung die Kohlenstoffzahlen leicht etwas zu niedrig aus. Um die sehr nützliche Überwachung der Blasen zahlen ohne diesen Übelstand zu ermöglichen, dient am besten die Mariottesche Flasche, deren schwach saugende Wirkung auch hier von Vorteil ist⁶⁾. Die Handhabung des abgebildeten Modells — aus einem 750 ccm Kolben hergestellt — ist auch mindestens so einfach wie die des Blasen zählers. Das Glasrohr wird in der verengten mittleren Öffnung durch ein Schlauchstückchen, der „Hebel“ durch einen Korken in der unteren Öffnung befestigt. Das abgelassene Wasser wird durch die seitliche, mit Kautschukstopfen verschließbare Öffnung wieder eingegossen. Die Flasche wird in ein gewöhnliches Stativ eingespannt, ein Stab kann als Anschlag für den „Hebel“ dienen, damit die einmal ermittelte Saugwirkung sich nicht verändert und immer wieder eingestellt werden kann. An Stelle des besonderen „Halters“ werden die Absorptionsapparate durch zwei mit einer Spiralfeder verbundene Messingdrahtklammern zusammengehalten. Das sich anschließende Chlorcalciumrohr wird durch eine Klammer an dem Stativ für die Mariottesche Flasche gestützt.

Wie schon erwähnt, bewähren sich die angeschlossenen Absorptionsapparate sehr gut. Die Ausführung der Schliffe, auch die der Stöpselchen muß sehr sorgfältig sein. Leider fallen sie nicht immer gleichmäßig aus.

Die Wägungen werden sehr erleichtert durch Benutzung eines genau gleichen Apparates als Tara. Dies sonst allgemein bei genauen Wägungen übliche Hilfsmittel scheint bisher bei der Mikroanalyse nicht angewendet worden zu sein. Für diesen Zweck muß auch der Bügel der rechten Wägeschale mit den üblichen Haken versehen werden⁷⁾, Aufhängen mittels eines Aluminiumdrahts ist nicht empfehlenswert. Da es bei dem Natronkalkrohr auf die größere Genauigkeit

ankommt, wird ein solches (ohne Füllung) als Tara verwendet, welche auch für das Chlorcalciumrohr mit benutzt wird, der geringe Gewichtsunterschied wird durch Gewichte oder eine besondere Metalltara ausgeglichen. Den Taraapparat wie die anderen mit Sauerstoff zu füllen ist nicht erforderlich. Beim Abkühlen werden die Apparate in die Nähe der Wage nebeneinandergestellt und einige Minuten vor der Wägung bei jedem in gleicher Weise ein Hahn zum Druckausgleich kurz geöffnet. Bei Temperaturänderungen zwischen den Wägungen ändern sich auch in geringer Weise die relativen Gewichte. Die Veränderung kann aus den Gewichtstabellen für Luft und Sauerstoff ersehen werden. Das in Betracht kommende Volumen ist leicht durch den Gewichtsunterschied des mit Sauerstoff oder Luft gefüllten Apparates zu ermitteln. Nur bei einer Änderung von mehreren Graden muß sie berücksichtigt werden. Die Apparate werden am sichersten mit einer kurzen, kräftigen Pinzette mit entsprechend zurechtgefeilten Korkbacken auf die Wage gelegt, sie sind sofort genügend gewichtskonstant. Die Änderungen im blinden Versuch betragen höchstens beim Natronkalkrohr bis 0,02 mg, beim Chlorcalciumrohr bis 0,03 mg, sie sind fast immer geringer.

Wie schon Pregl betont, werden zuverlässige Resultate, besonders bei schwerverbrennlichen Körpern nur mit Substanzmengen nicht über 5 mg erreicht. Der Anfänger verfällt gar zu leicht in den Fehler, sich die Arbeit durch größere Mengen erleichtern zu wollen. Bei sorgfältig behandelter Wage und der unbedingt erforderlichen Sauberkeit entstehen die Fehler nicht durch die Wägungen, sondern hauptsächlich durch unvollständiges Verbrennen, und diese Wahrscheinlichkeit wird durch größere Substanzmengen bei dem geringen Durchmesser des Rohres bedeutend vergrößert. Auch ist auf genügende Trockenheit des Chlorcalciums und Feuchtigkeit des Natronkalks zu achten. Das Natronkalkrohr ist vor jeder Verbrennungsreihe zu füllen, es reicht für sechs Analysen sicher aus. Das Chlorcalciumrohr für etwa 20, gleichzeitig mit seiner Füllung ist auch die des Trockenrohres zu erneuern. Bei genauer Arbeit werden mit rund 2 mg noch brauchbare Resultate erzielt.

Die sogenannte vereinfachte oder Halb-Mikroanalyse von J. V. Dubsky besteht im wesentlichen aus der Vergrößerung der Substanzmenge auf 5–15 mg und Weglassung des Bremspfropfens, des Druckreglers und der Mariotteschen Flasche. Zuerst wurde auch das Bleisuperoxyd und die Hohlgranate nicht angewendet, dann aber als eine Art Neuerung wieder eingeführt. Ob aus den angeführten Gründen die Vergrößerung der Substanzmenge vorteilhaft ist, scheint mir sehr fraglich, das Weglassen des Bremspfropfens und des Druckreglers ist sicher ein Fehler, da sie die Arbeit nicht erschweren, sondern wesentlich erleichtern. Bei Verwendung des Bremspfropfens ist es auch vollständig ausgeschlossen, daß in das Rohr, in dem die Gase unter einem Druck von etwa 100 mm Wasser stehen, Luft von außen eingesogen werden kann, diese Möglichkeit und ihre Verhinderung werden ausführlich von Dubsky erörtert. Wenn der Verschluss an dieser Stelle nicht absolut dicht sein sollte, kann aus den angeführten Gründen bei Verwendung des Bremspfropfens nur etwas Sauerstoff entweichen, daher kann auch ein Kautschukstopfen, wenn er nicht zu hoch erhitzt oder zu stark mit Glycerin eingeschmiert wird, niemals zu Fehlern Veranlassung geben, ein Schliff ist daher vollständig überflüssig. Schlagen die Substanzdämpfe so weit zurück, ist die Analyse in jedem Fall verloren. Dies wird aber am sichersten durch den Druckregler verhindert, da bei seiner Verwendung sich jede zu plötzliche Dampfentwicklung durch eine Verminderung der Blasen zahl sofort bemerkbar macht. Daß sich mit der Dubskyschen Anordnung brauchbare Resultate erzielen lassen, soll nicht abgestritten werden, nur scheint es mir sehr zweifelhaft, ob das Arbeiten tatsächlich einfacher und leichter ist als nach den bewährten Preglschen Vorschriften oder nach ihrer sinngemäßen Anpassung an die angeschlossenen Absorptionsapparate.

Die mikrogasometrische Stickstoffbestimmung nach Pregl erfolgt im wesentlichen nach der üblichen Dumasschen Methode, nur wird die reduzierende Kupferschicht nicht am Ende, sondern in der Mitte, an der heißesten Stelle des Rohres zwischen dem Kupferoxyd angebracht. So wird sich möglicherweise bildendes Kohlenoxyd durch das folgende Kupferoxyd sicher oxydiert, auch können sehr schwer verbrennliche Substanzen unbedenklich mit etwas Kaliumchlorat vermisch werden, da der überschüssige Sauerstoff durch die verhältnismäßig große glühende Kupfermenge sicher zurückgehalten wird. Bei Verwendung genügend reiner Kohlensäure (näheres darüber in einer folgenden Mitteilung) sind die Resultate sehr genau. Bei Temperaturen über 20° ist es empfehlenswert, statt der üblichen 2% des abgelesenen Volumens den genauen Wert der raumbeschränkenden Wirkung der Kalilauge, 1,7% abzuziehen und die Tension der 50% Kalilauge zu berücksichtigen, deren Werte Brunner ermittelt hat⁸⁾.

Auch bei der Stickstoffbestimmung gilt für die Dubskyschen „Vereinfachungen“: größere Substanzmenge und endständige Kupferspirale das vorhin Gesagte.

Zur Halogen- und Schwefelbestimmung werden die Substanzen im Sauerstoffstrom über zwei Platinkontaktsternen verbrannt und die Verbrennungsgase über in der Verlängerung des gleichen Rohres befindliche Porzellanperlen geleitet, die für Halogen mit sodaalkalischer Sulfidlösung zur Reduzierung der Halogenoxyde, für Schwefel mit verdünntem Perhydrol zur Oxydation der schwefeligen Säure be-

⁶⁾ Für die gefetteten Schliffe gelten, natürlich in geringerem Maße, die Preglschen Ausführungen über die Kautschukverbindungen: bei Überdruck in den Apparaten zu niedrige Werte durch Entweichen von Gasen, bei Unterdruck zu hohe Werte durch Einsaugen von Luft.

Lanolin ist zur Fettung der Stöpsel durch seine stark hygroskopischen Eigenschaften gänzlich ungeeignet (F. Wrede, Privatmitteilung). Reines, nicht zu dünnflüssiges Vaseline bewährt sich sehr gut.

⁷⁾ Die Fa. Kuhlmann liefert auf Wunsch die Wage in dieser Ausführung.

⁸⁾ Inauguraldissertation, Freiburg i. B. 1914.

netzt sind. In dem Spülwasser wird Halogen und Schwefel unter besonderen Vorsichtsmaßregeln gravimetrisch bestimmt. Bei stickstoff- und halogenfreien Substanzen kann der Schwefel direkt als Schwefelsäure titrimetrisch bestimmt werden. Das letztere Verfahren ist von F. Wrede auch auf die Selenbestimmung ausgedehnt worden⁹⁾.

Auf die Mikrobestimmungen des Phosphors, Arsens, der Methoxyl- und Methylimidgruppen sowie des Molekulargewichts sei nur hingewiesen.

Die Anforderung an die Reinheit der Substanzen ist bei der Mikroanalyse natürlich größer als bei den sonst üblichen Methoden, die erforderlichen kleinen Mengen sind aber leichter und einfacher zu reinigen. Die Mikroanalyse bietet auch den Vorteil, Gemische leichter als solche erkennen zu können, E. Müller und H. Willenberg machen hierauf besonders aufmerksam.

Zum Trocknen von Substanzen bei gewöhnlichem Druck verwendet Pregl einen runden Kupferblock, der auf einem kleinen Gestell durch passenden Mikrobrenner geheizt wird. Zum Trocknen bei verminderterem Druck im schwachen Luft- oder Gasstrom im „Mikroexsikkator“, ein an einer Stelle kapillar verengtes Glasrohr, dient der kupferne „Regenerierungsblock“, der aus zwei aufeinandergeschliffenen Teilen mit zwei durchgehenden Bohrungen verschiedener Weite zum Einlegen von Röhren besteht. Durch Abheben des oberen Teiles kann der durch ein kleines Chlorcalciumrohr verschlossene Exsikkator leicht ohne Erschütterung herausgehoben werden. Auch dieser Block ist auf ein besonderes, mit Mikrobrenner versehenes Gestell montiert. Zur Messung der sehr leicht konstant zu haltenden Temperatur dient bei beiden Blöcken in eine Bohrung eingestecktes Thermometer.

Auch zur Vakuumsublimation geringer Substanzmengen, im geschlossenen Rohr oder im schwachen Gasstrom, ist der Regenerierungsblock sehr geeignet. [A. 230a.]

Aus anderen Vereinen und Versammlungen. Verein „Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin“.

(Schluß von Seite 579.)

Dr. O. Neumann sprach dann über „Wintergerstenbau und Wintergerstenverwendung zur Braumalzherstellung“.

Prof. Windisch, Berlin, hielt dann einen Vortrag: „Vergangenes und Zukünftiges im Braugewerbe im Lichte unserer heutigen Erkenntnisse“. Der Vortragende blickt zurück auf die letzten 30 bis 35 Jahre, in denen er mitwirkte im Braugewerbe und an der V. L. B. Beginnend mit der Mälzerei verweist er auf die Luft-Wasserreinigung, die anfangs bekämpft, heute Allgemeingut sämtlicher Brauereien und Malzfabrikanten ist. Bei der Aufgabe, die Arbeitsweise rationell zu gestalten, mußte der Mälzungsschwand besonders berücksichtigt werden. Vor dem Kriege wurden schon — bei den damaligen Preisen — für 50–60 Millionen Mark Stärkemehl in Form von Kohlensäure und Wasser durch die Atmungsverluste an der Luft verloren. Man hat dann gelernt, auch bei der Herstellung von Normalmalz mit einer Verringerung des Mälzungsschwandes zu arbeiten, die Herstellung von Kurmalz verringerte den Mälzungsschwand noch mehr. Eines Tages hat dann der Vortragende den Gedanken der Zweiphasenmälzerei in die Diskussion geworfen, d. h. die Mälzerei so zu führen, daß in der ersten Phase die Enzyme erzeugt werden, und die zweite Phase dazu bestimmt ist, die Enzyme wirken zu lassen, um im Malzkorn die Arbeit zu verrichten, die notwendig ist, die Abbauarbeit. Dieser Gedanke war rein theoretische Spekulation, wurde aber von Technikern und Praktikern aufgegriffen und bald konnte nach diesem System Malz hergestellt werden und es entstanden Anlagen, die nach diesem Prinzip arbeiteten. Die erhaltenen Malze waren gut und fielen nicht aus der Reihe. Der Vortragende hat dieses Verfahren, das sogenannte Kohlensäurerastverfahren untersucht, aber nichts darüber veröffentlicht, weil die damaligen Methoden zur Untersuchung des Malzes unzulänglich waren. Auch in Süddeutschland hat man sich mit dieser Frage befaßt. Gegen den Einwand, daß nach dem Kohlensäurerastverfahren hergestelltes Malz den Bieren einen esterartigen Geschmack verleihen kann, konnte der Vortragende nichts vorbringen; nicht berechtigt aber war der Einwand, daß bei diesem Verfahren auf der Darre eine Verfärbung eintritt. Ganz kürzlich hat Professor Luers, München, über vergleichende Untersuchungen an Tannen-, Trommel- und Kohlensäurerastmalzen berichtet und erhebliche Unterschiede im Säuregrad feststellen können. Nach Luers wurde beim Kohlensäurerastverfahren eine Mälzungsschwandsparsnis von 3–6% festgestellt.

Im Studium hat im letzten Lebensalter reges Leben geherrscht. Vor 25 Jahren war das Dreimaltsverfahren allgemein üblich. Es ist in Bayern entstanden zur Verarbeitung einer besonderen Sorte Malz und war dort berechtigt. Für die weit gelösten Malze taugte es aber nicht. Trotz vieler Proteste gelang es dem Vortragenden, das Hochkurmaltsverfahren durchzusetzen. Es folgte dann das Eiweißrastverfahren, welches darauf hinielt, die Vorgänge, die in der Mälzerei abgekürzt waren, im Sudhaus nachzuholen. Daraus entstand das Vermaischt-Eiweißrastverfahren, das uns im Kriege besonders gute Dienste geleistet hat. Hand in Hand mit den verschiedenen Maischverfahren gingen die technischen Veränderungen im Sudhaus vor sich. Die

letzte Änderung war der Ersatz des Läuterbottichs durch die Maische- filter. Das moderne Sudhaus besteht nur aus Universalpfannen und Maische- filtern. Die Ausbeute im Sudhaus wurde verbessert und die Berechnungen der Ausbeute auf eine richtige Basis gestellt. Es gipfelte diese Arbeiten in der Schaffung des Ausbeuteschiebers, der es gestattet, schnell und richtig die Ausbeuten zu berechnen.

Stellt man sich nun die Frage, ob wir mit dem, was wir erreicht haben, zufrieden sein können, so wird der Praktiker wohl mit einem Ja antworten. Der Vortragende aber gibt sich mit dem bisher Erreichten noch nicht zufrieden. Der Vortragende zeigt nun, wie wir auf so vielen Gebieten des Brauwesens noch der wissenschaftlichen Unterlagen entbehren. Denken wir z. B. an die Gerstenbonitierung. Wohl bedeutete die Einführung der objektiven Bonitierung nach Haase einen Fortschritt, aber auch heute, noch sind wir nicht in der Lage, einen Gerstenkorn richtig zu bewerten. Das Bonitierungssystem ist gut, um die Gerste als Handelsware zu bewerten, aber die Gerste selbst kennen wir nicht. Um die innere Beschaffenheit der Gerste zu erforschen, dazu fehlen uns heute noch die Mittel. Der Eiweißgehalt der Gerste hat die Brauer schon sehr lange beschäftigt. Man hat die eiweißreichen Gersten immer als schlechte Braugersten bezeichnet und gesucht, den Eiweißgehalt herabzudrücken. Wir hören immer die Redensart, der höhere Enzymegehalt hänge mit dem Eiweißgehalt zusammen. Wie aber dieser Zusammenhang besteht, darüber wissen wir noch nichts. Man hat den Eiweißgehalt der Gersten untersucht, den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt, mit 6,5 multipliziert und diese Zahl als Eiweißgehalt angesprochen. Der Vortragende hat sich mit dem Eiweißgehalt der Gerste beschäftigt, und zwar kam er indirekt dazu durch die Beobachtung der Entwicklung der Azidität während des Keimens. Das Malz wird beim Keimen immer sauer. Woher aber kommt diese Zunahme der Azidität? Interessant war die Beobachtung, daß ein Teil des Eiweiß, der Schwefel, beim Keimen eine Veränderung erleidet und in Schwefelsäure überging. Bei Durchsicht der Literatur fand der Vortragende, daß diese Entdeckung schon vor 45 Jahren von Prof. Schultze, Zürich, an Lupinen gemacht wurde, aber nicht weiter erforscht war. Der Übergang des Eiweißschwefels in Schwefelsäure war der erste Fall, wo man imstande war, die Säurebildung in der Zelle zu konstatieren; die Rolle des eigentlichen hochmolekularen, schwefelhaltigen Eiweißes muß noch näher erforscht werden. Zwei Gersten mit gleichem Eiweißgehalt können sich beim Brauen verschieden verhalten. Die eine Gerste mit wenig hochmolekularem Eiweiß und viel Abbaustufen verhält sich schlecht, die andere gut ausgereifte hat die Stickstoffkörper aufgebaut zu hochmolekularem Eiweiß. Auch über die Mineralsalze der Gerste wissen wir nichts, und wir müssen diese noch einer Untersuchung unterziehen. Vortragender hält die Gersten mit mehr Kalium und wenig Magnesium für die besseren, doch sind diese Fragen noch nicht gelöst. Besonders Interesse erweckte der Schwefel. In einer amerikanischen Zeitschrift waren Schwefeldüngungsversuche angeführt. Der Vortragende veranlaßte nun Gerstendüngungsversuche mit Schwefel und konnte hierbei feststellen, daß der Eiweißgehalt bei den schwefelgedüngten Gersten höher war. Merkwürdig war die Beobachtung, daß der Kornkäfer die schwefelgedüngte Gerste nicht angriff, worauf das zurückzuführen ist, läßt sich noch nicht sagen. Auch über die Gerstenspelze wissen wir noch nicht viel. Der durch größeren Spelzengehalt dem Bier verliehene Geschmack ist wahrscheinlich zurückzuführen auf die auf den Spelzen sitzenden Stoffe.

Über den Einfluß des Härtegrades des Wassers auf den Vorgang des Weichens wissen wir auch noch nichts. Neuere Versuche nach elektroosmotischem Verfahren scheinen darauf hinzudeuten, daß die Ansichten von der Semipermeabilität der Gerste nicht ganz richtig sind. Früher war man der Meinung, daß man durch Einweichen in Säure das Innere der Gerste nicht beeinflussen könne. Bei der elektroosmotischen Untersuchung konnte aber die Gerste so sauer gemacht werden, wie man nur wollte. Über die Mälzungsvorgänge überhaupt wissen wir nicht viel, wir sind nicht in der Lage, in der Mälzerei die wissenschaftliche Betriebskontrolle auszuführen, zu aber dahin kommen. Unsere Aufgabe muß es sein, aus jedem größeren Gerstenhaufen in der Tenne die Gerste genau zu kennen und müssen wissen, was wir zu machen haben. Malze, die eine gute Auflösung zeigten, gaben oft eine schlechte Vermaischarkeit. Es war also trotz der guten Auflösung die Zusammensetzung nicht die richtige. Die chemische Untersuchung mit den modernen Hilfsmitteln kann da Licht bringen. Die beim Darren vor sich gehenden reversiblen Vorgänge sind auch noch nicht erforscht. Die Frage, was ist ein gutes Malz, wird gewöhnlich dahin beantwortet, ein gutes Malz ist ein solches, das ein gutes Bier in reichlicher Menge liefert. Damit ist aber nichts gesagt. Die Extraktbestimmung und Malzbestimmung reichen nicht aus. Auch auf diesem Gebiete ist jetzt schon viel gearbeitet, es sei verwiesen auf die Aziditätsbestimmungen, die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentrationen usw., die aber noch nicht abgeschlossen sind. Wenn vor Jahren an dieser Stelle einmal gesagt wurde, das Sprichwort „Backen und Brauen gerät nicht immer“ habe keine Geltung mehr, so stimmt das nicht. Auch heute noch gerät das Brauen nicht immer. Es fehlen uns noch die wissenschaftlichen Unterlagen, und erst wenn wir alle Vorgänge wissenschaftlich erklären und erforschen und die Vorgänge wissenschaftlich beeinflussen können, wird aus Brauen immer geraten.

Vor allem müssen wir erst wissen, was die normalen Verhältnisse sind. Im Sudhaus stellen wir zwar fest, ob die Stärke abge-

⁹⁾ Ztschr. f. physiologische Ch. 109, 272 [1920].