Die flüchtigen Säuren im Biere und der Nachweis von Neutralisationsmitteln in demselben.

Von

Eduard Spaeth.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der kgl. Untersuchungsanstalt für Nahrungs-
und Genussmittel in Erlangen.)

1. Einleitung.

Durch die Versuche verschiedener Forscher ist festgestellt worden, dass die flüchtigen Säuren im Biere, oder richtiger gesagt im normalen Biere, vorherrschend aus Essigsäure bestehen, und dass Ameisensäure und Baldriansäure, welche letztere durch das Hopfen in das Bier gelangt, besonders, wenn ein alter Hopfen zur Verwendung gekommen ist, nur in geringen Mengen vorhanden sind. Propionsäure und Buttersäure scheinen nach W. Stenner's eingehenden Versuchen¹⁾ keine steten Begleiter zu sein. Ausser diesen flüchtigen Säuren sind neben der vorherrschenden Milchsäure sicher vorhanden Bernsteinsäure, vielleicht auch Oxalsäure, die beide dem Gährungsprocesse ihre Entstehung zu verdanken haben. Die unter den fixen organischen Säuren vorherrschende Milchsäure wird im Wesentlichen auf der Tenne bei der Malzbereitung gebildet.

Die nachfolgenden Mittheilungen beschäftigen sich nicht etwa mit dem Nachweis oder der Trennung dieser Säuren, da über diesen Gegenstand bereits ausführliche und eingehende Untersuchungen vorliegen (besonders die von E. Prior²⁾ hierzu empfohlene Methode gibt sehr genaue Resultate), sie sind vielmehr lediglich die Resultate einer grossen Reihe von Untersuchungen und Erfahrungen, die bei der praktischen

¹⁾ Dissertation, Erlangen 1892, S. 16.

²⁾ Chemie u. Physiologie des Malzes und Bieres 1896, S. 79.

Thätigkeit in unserem Laboratorium gesammelt werden konnten und die mit Bezug auf den Nachweis von Neutralisationsmitteln einiges Interesse zu beanspruchen mir geeignet erscheinen.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass bei der Bildung der Säuren im Biere die verschiedenen Fermentorganismen eine ganz wesentliche Rolle spielen, und dass die dabei entstehenden Mengenverhältnisse der einzelnen Säuren ganz verschiedene sein können. E. Prior¹⁾ hat dies durch praktische Versuche bewiesen und gefunden, dass bei der Vergärung von reinen und gehopften Bierwürzen mit den 17 verwendeten verschiedenen Heferassen erhebliche Mengen flüchtiger und fixer organischer Säuren gebildet werden, und dass die Menge der gebildeten Säure bei den verschiedenen Heferassen eine verschiedene ist. Wie oft musste es dem Praktiker schon auffallen, dass ein Bier mit einem ausgesprochen saueren Geschmack einen Gehalt an flüchtigen Säuren zeigte, der noch weit unterhalb der früher angenommenen Grenze lag, der in nicht seltenen Fällen sogar keineswegs höher war als in normalen Bieren, während anderseits eine diese Grenze überschreitende Säuremenge an flüchtigen Säuren eine Beeinträchtigung des Geschmacks nicht erkennen liess. Dies haben durch praktische Beispiele H. Eckenroth²⁾ und W. Stenner³⁾ nachgewiesen. Aus diesem Grunde kann und darf auch der grösseren oder geringeren Menge an vorhandenen flüchtigen Säuren allein keine ausschlaggebende Bedeutung zugemessen werden; es muss vielmehr der Gehalt an diesen mit dem Gesamtsäuregehalt des Bieres bei der Beurtheilung in Betracht gezogen werden, welche meist ja sehr erleichtert wird dadurch, dass die Biere, die hier in Betracht kommen, auch schon durch ihre äussere Beschaffenheit auffallen und bei der mikroskopischen Prüfung in mehr oder weniger reichlicher Menge vorhandene Säurebakterien erkennen lassen.

Die von mir angestellten Versuche verfolgten in erster Linie den Zweck, festzustellen, ob die für den qualitativen Nachweis von Neutralisationsmitteln schon lange bekannte, neuerdings von A. Ott⁴⁾ wieder empfohlene Methode der Bestimmung der flüchtigen Säuren vor und nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure und Destillation im Wasserdampfstrom wirklich auf Brauchbarkeit Anspruch machen kann oder nicht; wie

1) Bayer. Brauer-Journal 1895, S. 49.

2) Bayer. Brauer-Journal I, 244.

3) Dissertation, Erlangen 1892.

4) Zeitschrift ges. Brauwes. XX, 668.

bereits erwähnt, wurden bei diesen Versuchen, die sämmtlich mit Bieren vorgenommen wurden, die ausschliesslich aus Landbrauereien stammten, über die Bildung der organischen Säuren und deren Mengenverhältnisse Wahrnehmungen gemacht, über die ich bereits in einer vorläufigen Mittheilung auf der diesjährigen Versammlung der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Würzburg kurz berichtete.

2. Säurebildung.

Die Acidität eines normalen Bieres ist veranlasst durch das Vorhandensein von sauren Phosphaten und von fixen und flüchtigen organischen Säuren; nach den Untersuchungen vieler Biere verschiedener Herkunft beträgt nach E. Prior¹⁾ der auf primäre Phosphate treffende Aciditätsantheil, selbst bei schwach eingebrauten, mehr als 1 cc Normal-lauge; auch ist die Menge der zur Neutralisation der Phosphate nöthigen Lauge in normalen Bieren stets erheblich höher als die für die Neutralisation der fixen und flüchtigen Säuren zusammen gebrauchte; das Vorhandensein einer grösseren Menge der letzterwähnten Säuren ist erst auf secundäre Bildung (Sauerwerden) zurückzuführen. — Nimmt man die bekannte Thatsache an, dass durch die Oxydation des Alkohols mit Hülfe besonderer Fermentorganismen die Entstehung der Essigsäure veranlasst wird, so kann man ja wohl zugeben, dass beim Sauerwerden des Bieres der gleiche Process stattfinden, und somit die den sauren Geschmack bedingende Säure vornehmlich aus Essigsäure bestehen wird; dass neben dieser Säurebildung auch die Bildung noch anderer organischer Säuren einhergeht, ist eine gleichfalls bekannte Thatsache; nicht so bekannt dürfte jedoch sein, dass gerade in vielen, ja in den meisten Bieren, die hier in Betracht kommen, die Bildung anderer Säuren eine bei weitem vorherrschende ist, während die Essigsäure in sogar stark sauren Bieren in manchen Fällen nur in ganz geringen Mengen vorzufinden ist. — Ich habe schon Veranlassung genommen, in dem erwähnten Vortrage darauf hinzuweisen, dass es wohl heutzutage als eine Seltenheit anzusehen sein wird, wenn ein nach unserer neuen Brauereitechnik hergestelltes, mit Reinhefe vergohrenes Bier sauer werden sollte; alle diese Biere kommen in einer ganz bestimmten Zeit zum Ausschank oder lagern wenigstens nicht viel länger als bis zu der für den Ausschank festgesetzten Zeit. Lässt

¹⁾ Chemie u. Physiologie des Malzes u. Bieres 1896, S. 570.

man derartige Biere so zu sagen künstlich sauer werden, so ergibt sich hier die bereits auch von W. Stenner beobachtete Thatsache, dass ein verhältnissmässig hoher Procentsatz der, besonders nach längerem Stehen der Biere gebildeten Säure der entstandenen Essigsäure zugeschrieben werden muss; allerdings muss nochmals betont werden, dass die gewonnenen Zahlen aus Versuchen resultirten, die in der Weise vorgenommen wurden, dass Biere mit Wattepfropfen verschlossen längere Zeit bei Temperaturen von $15-18^{\circ}$ stehen gelassen wurden. Im Uebrigen ist es eine bekannte, auch durch Versuche von A. Straub¹⁾ u. A. bestätigte Thatsache, dass bei Luftzutritt mehr flüchtige Säuren gebildet werden als bei Luftabschluss oder vermindertem Luftzutritt.

Tabelle I.

A. Biere in normalem Zustande.

Be- zeichnung	Gesammtsäure entspr. Cubik- centimetern Normal- kalilauge	Flücht. Säuren entspr. Cubik- centimetern Normal- kalilauge	Essigsäure <i>g</i>
I	1,3	0,20	0,012
II	1,4	0,20	0,012
III	1,4	0,2	0,012
IV	1,5	0,25	0,015
V	1,6	0,25	0,015

B. Die gleichen Biere nach 14tägigem Stehen bei circa 18° C.

I	2,3	0,9	0,054
II	2,5	0,8	0,048
III	2,4	0,8	0,048
IV	2,4	0,9	0,054
V	2,5	0,8	0,048

W. Stenner²⁾ fand bei einem Biere, das, wie nachstehend mitgetheilt, aufbewahrt und behandelt wurde, folgende Zahlenwerthe:

¹⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel 1895, S. 382.

²⁾ Dissertation, Erlangen 1892.

Tabelle II.

Bezeichnung	Gesamtsäure entspr. Cubikcentimetern Normalkalilauge	Entsprechend Essigsäure g	Flüchtige Säuren entspr. Cubikcentimetern Normalkalilauge	Entsprechend Milchsäure g	Zunahme der Gesamtsäure in Cubikcentimetern Normalkalilauge	Zunahme der flüchtigen Säure in Cubikcentimetern Normalkalilauge
I. Normales Bier . .	1,28	0,115	0,211	0,0127	—	—
II. Bier bei Zimmertemperatur (15—18°) 20 Tage stehend aufbewahrt	1,40	0,126	0,225	0,0135	0,12	0,014
III. Bei Zimmertemperatur (15—18°) 23 Tage liegend aufbewahrt	1,43	0,129	0,231	0,0139	0,15	0,021
IV. Bier im Brutofen bei 25° C. 26 Tage stehend aufbewahrt	1,60	0,144	0,346	0,0208	0,32	0,135
V. Bier im Brutofen bei 25° C. 30 Tage liegend aufbewahrt . . .	1,6	0,144	0,35	0,0211	0,32	0,139
VI. Bier bei Zimmertemperatur (15—18°) 10 Tage offen, vorher 4 Wochen hermetisch verschlossen im Keller bei 4° verwahrt . .	1,8	0,162	0,40	0,024	0,52	0,199
VII. Bier bei Zimmertemperatur (15—18°) 20 Tage mit Wattepfropf, vorher 4 Wochen im Keller bei 4° verschlossen aufbewahrt	2,1	0,189	0,72	0,043	0,82	0,509

Aus diesen Versuchen Stenner's lässt sich gleichfalls ersehen, dass die Bildung der flüchtigen Säuren bei der Aufbewahrung eines normalen Bieres (es war Erlanger Bier) bei Zimmertemperatur in gut verschlossenen Flaschen nur eine unwesentliche ist, dass aber beim

Stehenlassen des gleichen Bieres in mit Watte verschlossenen Gefässen die flüchtigen Säuren, die Essigsäure, rasch zunehmen können, und dass zum Beispiel bei dem Versuche Nr. VII der grösste Theil der gebildeten Säuren der entstandenen Essigsäure zugeschrieben werden muss. Ich habe bei meinen Versuchen in den Bieren nach dem Stehenlassen Essigsäure- und Milchsäurebakterien reichlich vorfinden können. Das Sauerwerden eines normal beschaffenen und gut verwahrten Bieres geht daher sehr langsam vor sich, und haben van Laer¹⁾, A. Hilger²⁾ und W. Stenner³⁾ mit Recht hervorgehoben, dass Biere von normaler Beschaffenheit, die selbst ohne entsprechende Sorgfalt in vollkommen hermetisch schliessende Flaschen abgefüllt sind, längere Zeit ohne merkliche Aenderung in ihrer Zusammensetzung aufbewahrt werden können.

Wesentlich andere Verhältnisse können sich ergeben und ergeben sich auch bei den Bieren, die aus Landbrauereien stammen. Es ist ja bekannt, dass diese Biere, im Spätwinter eingebraut, bis in den beginnenden Herbst hinein sich halten müssen oder sollen. Sind die Biere mit der nöthigen Vorsicht unter Anwendung guter Materialien und von Reinhefe, sowie unter möglichst peinlichem Ausschluss aller der weiteren Entwicklung der Biere schädlichen Stoffe hergestellt und weiter behandelt worden, dann ist ein Sauerwerden solcher Biere, die ja zur Conservirung viel stärker gehopft werden, so leicht nicht möglich. Leider wird aber, und dann mit Recht zum Schaden des Brauers, in vielen dieser kleinen Brauereien sowohl bei der Herstellung des Malzes und des Bieres als auch beim Aufbewahren des fertigen Bieres die so nothwendige, peinliche Reinlichkeit vielfach ausser Acht gelassen; weiter werden mitunter mangelhafte Rohmaterialien verwendet und diese auch noch fehlerhaft verarbeitet. Bei den auswärtigen Inspectionen, welche die Beamten der Untersuchungsanstalten vorzunehmen haben, hat man nur zu häufig Gelegenheit, zu sehen, in welcher ungeschickten Weise bei der Herstellung und Aufbewahrung der Biere verfahren wird. So lassen sich eine nicht kleine Anzahl

1) Zeitschrift ges. Brauwes. 1891, S. 27.

2) Ebenda XI, 548.

3) Dissertation, Erlangen 1892.

Brauer noch immer nicht von den grossen Vortheilen der Verwendung einer ordentlichen Reinhefe überzeugen, und es kommt eine stark inficirte Hefe zur Verwendung, die natürlich bald ihre verderblichen Nebenwirkungen äussert. Vor allem fehlt aber die so nothwendige Reinlichkeit in manchen Brauereibetrieben, theils aus Unwissenheit, theils aus Bequemlichkeit, vollkommen. Wie oft musste schon beobachtet werden, dass in der Malztenne während des Sommers, in welcher Zeit dieser Raum unbenutzt bleibt, saure Milch, Käse etc. aufbewahrt wird, ohne dass etwa vor der Verwendung dieses Raumes für seinen eigentlichen Zweck eine besondere Reinigung und Desinfection stattfände. Im Gähr- und Lagerkeller steht der Vorrath an Sauerkraut etc., auch hier wird die Milch verwahrt, in einer Abtheilung lagern die Kartoffeln, Rüben und dergleichen. Nicht selten wird in diesen Kellern im Sommer das Bier geschänkt, und hierbei der Boden des Kellers, dessen Pflaster schon so wie so nicht derartig beschaffen ist, dass eine genügende Reinigung zu erzielen ist, so stark verunreinigt, dass man grosse, mit Schimmel überwachsene Bierreste auf dem Pflaster stagniren sehen muss. Dass in solchen Räumen aufbewahrte und hergestellte Biere nicht nur bei beginnender Hitze, sondern manchmal ganz kurze Zeit nach der Herstellung dem Verderben durch Sauerwerden ausgesetzt sind, ist eine wohl nur zu leicht begreifliche Thatsache; sind ja doch die für das Bier so schädlichen Milchsäurebakterien durch die erwähnten Vorkommnisse in reichlicher Menge vorhanden, und werden dieselben förmlich gezüchtet. Wie bereits E. Prior in seinem mehrfach erwähnten Werke über Chemie und Physiologie des Malzes und Bieres erwähnt, gehören die Milchsäurebakterien zu den von Alters her in der Brauerei gefürchteten Bakterien; die Infection der Biere durch die Milchsäurebakterien erfolgt in solchen eben geschilderten Brauereien meist erst wieder bei der Aufbewahrung, da durch Versuche Hayduck's¹⁾ festgestellt wurde, dass die im Biere vorhandenen Weichharze des Hopfens die Entwicklung der Milchsäurebakterien hemmen oder verhindern. A. Reichard²⁾ erwähnt auch eine Sarcinaart (*Pediococcus sarcinaeformis*), welche hauptsächlich Milchsäure und Alkohol,

1) Wochenschrift f. Brauerei 1885, Nr. 19; 1888, S. 945.

2) Zeitschrift ges. Brauwes. 1894, XVII, 257.

sowie flüchtige Geruchsstoffe im Biere erzeugt, das Bier trübt und ihm einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack verleiht. Eine solche Infection durch Milchsäurebakterien konnte ich erst im vergangenen Winter gelegentlich einer auswärtigen Controle beobachten; ein noch nicht vier Wochen altes Bier war total trüb und zeigte einen unangenehmen, stichigen Geschmack. Der betreffende Brauer klagte mir auch, dass er seit einigen Jahren mit seinem Biere Unglück habe, und dass es immer umschlage, trüb und sauer würde. Die Ursache hierfür war nur zu leicht gefunden; im Gähr- und Lagerkeller, die ein leicht zu reinigendes Pflaster natürlich nicht besaßen, vielmehr einen lehmigen, stark mit Bierresten besudelten Boden zeigten, wurden die Sauerkrautfässer, die saure Milch, Käse aufbewahrt. Die Untersuchung des Bieres ergab, dass dieses Bier sauer geworden war, und dass die Säure (für 100 cc Bier wurden 3,2 cc Normalkalilauge verbraucht) zum grössten Theil aus Milchsäure bestand; der Gehalt an flüchtigen Säuren betrug auf Essigsäure berechnet für 100 cc Bier 0,024 g (= 0,4 cc Normalkali). Zieht man 0,2 cc Normalkalilauge, als der gebildeten Essigsäure entsprechend, ab, (normale Biere verbrauchen für die flüchtigen Säuren auch 0,2 cc), so bleibt als Gesamtsäuregehalt 3 cc Normalalkaliverbrauch übrig; hiervon verbrauchen die primären Phosphate noch 1,2 cc, so dass 1,8 cc Normalalkaliverbrauch auf die im Biere gebildete fixe organische Säure (Milchsäure) treffen. Mikroskopisch waren in dem Biere reichlich Milchsäurebakterien neben Hefezellen nachweisbar. Es ist dies aber nicht etwa ein einzelner Fall, in welchem das Sauerwerden des Bieres ausschliesslich auf die reichliche Zunahme von Milchsäure zurückzuführen ist; wie ich schon erwähnte, ist bei diesen aus Landbrauereien stammenden, sauer gewordenen Bieren die fixe organische Säure mit wenigen Ausnahmen in ausserordentlich vermehrtem Maasse vorhanden, und die gebildete Essigsäure tritt in den Hintergrund, wie die nachfolgend mitgetheilten Untersuchungsergebnisse von sauer gewordenen Bieren zeigen; bemerkt muss werden, dass diese Biere sämmtlich wegen ihres stichigen oder sauren Geschmackes entnommen und zur Untersuchung eingeschickt wurden.

Tabelle III.

No.	Alkohol	Extract	Asche	Gesamt-Säure, Verbrauch an Cubiceentimetern Norm. KOH	Flüchtige Säure, Verbrauch an Cubiceentimetern Norm. KOH	Entspricht Essigsäure g	Aussehen und Geschmack	Mikroskopi- sche Prüfung	Bemer- kungen
1	3,59	7,87	0,26	2,8	0,4	0,024	trübe und sauer	Hefezellen, Milchsäure- bakterien	
2	4,42	6,45	0,256	3,2	0,6	0,0396	staubig und sauer	Milchsäure- bakterien, vereinzelte Essigsäure- bakterien	
3	3,099	5,32	0,206	2,7	0,3	0,0204	trübe und sauer	Milchsäure- bakterien, Sarcina	
4	3,42	5,80	0,232	3,05	1,22	0,0732	trübe und sauer	Essigsäure- u. Milchsäure- bakterien	
5	4,12	5,64	0,226	2,80	0,72	0,0432	trübe und sauer	Hefezellen, Milchsäure- bakterien	
6	2,36	3,55	0,317	3,4	0,36	0,0216	trübe und sauer	Milchsäure- bakterien, Hefe	war neu- tralisirt
7	4,50	5,13	0,328	0,9	0,77	0,0462	staubig	Hefe und Säure- bakterien	war neu- tralisirt
8	2,98	3,69	0,190	3,1	0,62	0,0372	staubig und sauer	Milchsäure- bakterien	
9	4,04	4,25	0,188	2,8	0,36	0,0216	trübe und sauer	Hefe, Milchsäure- bakterien	
10	3,06	4,55	0,23	2,9	0,80	0,048	trübe und sauer	Hefezellen, Säure- bakterien	war neu- tralisirt.
11	2,85	4,27	0,356	reagirte alkal.	0,48	0,0288	trübe	Hefezellen, Säure- bakterien	war neu- tralisirt
12	3,79	4,3	0,272	2,1	0,64	0,0384	staubig	Hefezellen, Säure- bakterien	war neu- tralisirt.
13	4,2	5,16	0,24	2,7	0,52	0,0312	trübe und sauer	Hefezellen, Milchsäure- bakterien	

N ^o .	Alkohol	Extract	Asche	Gesamt-Säure. Verbrauch an Cubiccentimetern Norm. KOH	Flüchtige Säure. Verbrauch an Cubiccentimetern Norm. KOH	Entspricht Essigsäure g	Aussehen und Geschmack	Mikroskopi- sche Prüfung	Bemer- kungen
14	3,62	6,5	0,318	1,8	1,18	0,0708	staubig	Hefezellen, Essigsäure- bakterien	war neu- tralisirt
15	3,46	6,56	0,234	2,3	0,33	0,0198	trübe und sauer	Hefe, Säure- bakterien	
16	3,83	4,20	0,255	3,2	0,50	0,03	trübe und sauer	Hefe, Milch- säure- und Essigsäure- bakterien	
17	3,74	5,66	0,22	3,4	0,84	0,05	trübe und sauer	Hefe und Säure- bakterien	
18	3,46	6,56	0,232	2,5	0,8	0,048	trübe und sauer	Hefe und Säure- bakterien	No. 23 u. 24 vom gleichen Sud
19	2,89	3,60	0,212	2,95	0,5	0,03	trübe und sauer	Milch- und Essigsäure- bakterien, Hefe	
20	3,83	4,26	0,255	3,2	0,5	0,03	trübe und sauer	Desgl.	
21	3,46	6,56	0,232	2,9	1,0	0,060	staubig und sauer	Essigsäure- u. Milchsäure- bakterien	
22	3,87	2,60	0,20	4,5	0,7	0,042	trübe und sauer	Hefe und Säure- bakterien	
23	3,46	4,39	0,222	2,1	0,36	0,0216	trüb	Hefezellen, Eiweiss	
24	3,50	4,34	0,222	3,1	0,38	0,0228	trübe und sauer	Hefe, Milchsäure- bakterien, Eiweiss	
25	2,73	4,45	0,268	3,4	0,34	0,0204	staubig und sauer	Hefe, Milchsäure- bakterien	

No.	Alkohol	Extract	Asche	Gesamt-Säure, Verbrauch an Cubikcentim.-tern Norm. KOH	Flüchtige Säure, Verbrauch an Cubikcentim.-tern Norm. KOH	Entspricht Essigsäure g	Aussehen und Geschmack	Mikroskopi- sche Prüfung	Bemer- kungen
26	3,18	4,52	0,285	3,1	0,44	0,0264	staubig und sauer	Hefe, Milchsäure- bakterien	
27	3,43	4,84	0,24	3,75	1,70	0,102	staubig und sauer	Essigsäure- u. Milchsäure- bakterien	
28	3,55	4,28	0,208	3,0	0,52	0,0312	stark trübe und sauer	Hefezellen, Milchsäure- bakterien	
29	4,24	4,47	0,236	2,5	0,60	0,0396	staubig und sauer	Hefe, Milchsäure- bakterien	
30	3,50	5,81	0,228	2,8	0,32	0,0192	trübe und sauer	Hefe, Milchsäure- bakterien	
31	2,89	3,60	0,212	2,95	0,5	0,030	stark trübe und sauer	Hefe, Milchsäure- bakterien	
32	3,4	6,4	0,266	3,0	0,4	0,024	trübe und sauer	Hefezellen, Milchsäure- bakterien	
33	3,42	4,68	0,184	1,3	0,23	0,0138	staubig	Hefe	33, 34, 35 Biere von gleichem Sud
34	3,42	4,70	0,184	1,3	0,25	0,0150	staubig	Hefe	
35	3,30	3,48	0,190	3,1	0,80	0,048	staubig und sauer	Hefe und Säure- bakterien	
36	3,83	4,36	0,290	0,8	0,66	0,0396	staubig	Hefe und Säure- bakterien	war neu- tralisirt
37	3,50	5,27	0,268	1,8	0,7	0,042	trübe	Hefezellen, Milchsäure- bakterien	war neu- tralisirt
38	4,99	3,62	0,246	2,6	0,7	0,042	staubig und sauer	Hefe, Milch, Essigsäure- bakterien	
39	4,24	5,10	0,222	2,9	0,4	0,042	staubig und sauer	Säure- bakterien	

No.	Alkohol	Extract	Asche	Gesamt-Säure, Verbrauch an Cubikcentimetern Norm. KOH	Flüchtige Säure, Verbrauch an Cubikcentimetern Norm. KOH	Entspricht Essigsäure g	Aussehen und Geschmack	Mikroskopi- sche Prüfung	Bemer- kungen
40	3,94	4,49	0,282	1,5	0,66	0,0396	trübe	Hefe, Essig- u. Milchsäure- bakterien	war neu- tralisirt
41	4,2	5,16	0,24	2,7	0,5	0,03	trübe und sauer	Hefe, Säure- bakterien	
42	3,42	4,59	0,21	4,0	1,0	0,06	trübe und sauer	Hefe, Milch- u. Essigsäure- bakterien	
43	3,50	4,34	0,24	3,6	0,7	0,042	staubig und sauer	Hefe und Milchsäure- bakterien	
44	3,30	4,3	0,222	3,2	0,64	0,0384	sauer	Säure- bakterien	
45	2,73	4,45	0,268	3,5	0,34	0,0204	trübe und sauer	Hefe und Milchsäure- bakterien	

Betrachtet man die Untersuchungsergebnisse dieser Bierproben, die nur einen Theil des grossen Untersuchungsmaterials darstellen, so ist nur bei den Proben 4, 5, 17, 18, 21, 27 die beim Sauerwerden gebildete Säure auf die entstandene Essigsäure zurückzuführen. Die übrigen Biere zeigen jedoch sämmtlich, dass die Zunahme der Säure lediglich durch die neu gebildete, häufig stark vermehrte Milchsäure veranlasst wird, und dass die Essigsäure sogar in der Mehrzahl dieser angegebenen Proben ganz in den Hintergrund tritt. Besonders charakteristisch sind hier die Proben 3, 6, 9, 20, 22, 24, 25, 30, 42, 45. Die Probe No. 22 zeigt einen Gesamtsäuregehalt von 4,5 cc Normalkaliverbrauch für 100 cc Bier; hiervon treffen auf die vorhandene Essigsäure 0,7 cc, so dass für die fixen organischen Säuren und für die sauren Phosphate 3,8 cc Normalalkali verbraucht werden. Bei dem Würzegehalt des Bieres zu 10,3% wird zur Neutralisation der sauren Phosphate kaum mehr als 1,2 cc Normalalkali verbraucht werden (in dieser Probe wurde der Antheil Normalkalilauge für die sauren Phosphate nicht

direct bestimmt), so dass also 2,6 cc Normalkalilauge auf die gebildete Milchsäure = 0,234 g Milchsäure in Anrechnung kommen müssen. Ein weiteres charakteristisches Bild zeigen die Untersuchungsergebnisse der Bierproben 33, 34 und 35, die sämmtlich von einem Gebräu stammen, und von denen die ersten beiden Proben das noch nicht saure, nur durch etwas ausgeschiedene Hefe schleierige Bier darstellen, während die Probe 35 desselben Bieres das sauer gewordene bezeichnet. Der ursprüngliche Säuregehalt des Bieres betrug 1,3 cc Normalkalilauge-Verbrauch für 100 cc Bier; das saure erforderte 3,1 cc Normalkalilauge; abzüglich der Essigsäure, die bereits im normalen Bier vorhanden war, erforderte die secundär entstandene Essigsäure 0,55 cc Normalkalilauge; es treffen deshalb auf die neu gebildete Milchsäure 1,25 cc Normalkalilauge-Verbrauch = 0,1125 g Milchsäure. Noch deutlicher zeigen die Untersuchungsergebnisse der Proben 23 und 24, die von dem gleichen Sud stammen, die einseitige Zunahme der fixen organischen Säuren beim Sauerwerden, während die Essigsäure fast gar keine Vermehrung erfahren hat.

Diese Ergebnisse beweisen zur Genüge, dass beim Sauerwerden von Bieren, Landbieren, vor allem die Milchsäure eine ganz ausserordentliche Vermehrung erfahren kann, und dass man mit dieser Thatsache besonders rechnen muss bei dem neuerdings wieder empfohlenen Nachweis einer Neutralisation durch Bestimmung der flüchtigen Säuren durch Destillation mit Wasserdämpfen vor und nach dem Ansäuern. Hierüber soll im folgenden Theil auf Grund noch anderweitig angestellter Versuche berichtet werden.

3. Der Nachweis neutralisirter Biere.

Ueber diesen Gegenstand habe ich in einem Vortrage auf der 14. Versammlung bayrischer Vertreter der angewandten Chemie in Bayreuth¹⁾ im Jahre 1895 eingehendere Mittheilungen gemacht und zum quantitativen Nachweis eines solchen Zusatzes eine Methode empfohlen, die darauf beruht, dass aus dem Biere die beim Veraschen zu Umsetzungen Anlass gebenden Phosphate der alkalischen Erden und Alkalien, und zwar erstere durch Ammoniakzusatz, letztere durch Blei-

¹⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel etc. 1895, S. 303.

essig entfernt werden. Um nun die an die Alkalien gebundene Phosphorsäuremenge zu kennen und diese — beim Behandeln mit Bleiessig wird essigsäures Kali gebildet, das in der Asche als kohlen-säures Salz vorhanden ist und titirt wird — von der Gesamttalkalität — die beim Neutralisiren saurer Biere gebildeten Salze der Milch- und Essigsäure, sowie das aus dem phosphorsauren Kali gebildete essigsäure Kali sind als Carbonate vorhanden — der aus der vom Blei befreiten und eingedampften Flüssigkeit erhaltenen Asche in Abzug zu bringen, ist in dem Filtrate des mit Ammoniak behandelten Bieres eine genaue Phosphorsäurebestimmung vorzunehmen. Diese Methode hat gute Resultate ergeben, allein dieselbe erfordert einen etwas längeren Zeitaufwand, und dann muss die Phosphorsäurebestimmung peinlichst genau und doppelt vorgenommen werden, um Fehler auszuschliessen. Ich habe deshalb weitere Versuche zur Vereinfachung dieses Nachweises, das heisst der quantitativen Bestimmung der Neutralisationsmittel angestellt; vor allem sollte die Bestimmung der Phosphorsäure in Wegfall kommen, es sollten die durch die Neutralisationsmittel gebildeten organisch-sauren Salze auf andere Weise isolirt und bestimmt werden. Darüber will ich später berichten; vorläufig müssen auch die neuerdings noch weiter empfohlenen Methoden für den gleichen Zweck Erwähnung finden.

Eine sehr brauchbare Methode zum qualitativen Nachweis hat E. Prior¹⁾ mitgetheilt. Es werden hier die einzelnen Säuregruppen, die sauren Phosphate, die flüchtigen Säuren und die fixen organischen Säuren getrennt bestimmt. Während in normalen Bieren die zur Neutralisation der Phosphate erforderliche Menge $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge stets erheblich höher ist als die für die Neutralisation der fixen und flüchtigen Säuren zusammen gebrauchte, ist bei sauren, stichigen und neutralisirten Bieren für die Neutralisation der organischen Säuren (fixen und flüchtigen) stets mehr Lauge nöthig als für die Phosphate. Es ist also jedes Bier, dessen Acidität unter der für normales Bier angenommenen höchsten Grenze liegt, der Neutralisation verdächtig, wenn bei der Bestimmung der einzelnen Säuregruppen zur Neutralisation der fixen und flüchtigen organischen Säuren zusammen mehr $\frac{1}{10}$ -Normallauge erforderlich ist als zur Neutralisation der sauren Phosphate. Dass die angegebene qualitative Vorprüfung, die Eigenschaft der Asche, beim Behandeln

1) Chem. u. Physiolog. des Malzes u. Bieres, Leipzig 1896, S. 79 u. 570.

mit Säuren aufzubrausen, wenn ein neutralisirtes Bier vorliegt, recht oft im Stiche lässt, und ein Aufbrausen auch bei neutralisirten Bieren unterbleiben kann, habe ich schon in meiner I. Abhandlung erwähnt und auch die Gründe auseinandergesetzt.

A. Ott²⁾ empfiehlt das bekannte Verfahren der Bestimmung der flüchtigen Säuren durch Destillation des Bieres im Wasserdampfstrom, und zwar vor und nach dem Zusatz von Phosphorsäure. Ott schreibt: »Ist das Bier etwa mit einem Neutralisationsmittel versetzt, so wird sich ein solcher Zusatz unter gewissen Umständen schon bei der Titration mit Normalalkali und dem Vergleiche der mit rothem und blauem Lackmuspapier erhaltenen Resultate mehr oder weniger bemerkbar machen. Mit Sicherheit aber kann dieser Zusatz durch Destillation des Bieres im Wasserdampfstrom für sich, sowie unter Zugabe von etwas Normalschwefelsäure oder reiner Phosphorsäure erkannt werden.« Man kann dabei nach Ott in zweierlei Weise verfahren:

I. »Man destillirt gleiche Quantitäten des Bieres (z. B. je 100 cc) zuerst

a) für sich und dann

b) nach Hinzufügen von etwas Normalschwefelsäure oder reiner Phosphorsäure in ganz gleicher Weise. Die Destillate werden von Kohlensäure befreit, nach Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{1}{10}$ -Normalalkali titirt, und die erhaltenen Zahlen mit einander verglichen. War das Bier mit einem Neutralisationsmittel versetzt, so wird bei b eine grössere Zahl zum Vorschein kommen als bei a.

II. 100 oder 50 cc des Bieres werden im Wasserdampfstrom destillirt, mehrmals je 100 cc des Destillates getrennt aufgefangen und wie oben angegeben titirt. Jedes folgende Destillat enthält weniger Essigsäure, als das vorhergegangene und bedarf daher weniger $\frac{1}{10}$ -Normalalkali. Nun versetzt man das Bier mit etwas (1 cc) Normalschwefelsäure oder reiner Phosphorsäure und destillirt

2) Zeitschr. ges. Brauwesen 1897, XX, 668.

weiter. Das nächste Destillat (100 cc) wird nun, wenn das Bier mit einem Neutralisationsmittel versetzt war, einen auffallend hohen Gehalt an Essigsäure zeigen, einen höheren als das unmittelbar vorausgegangene Destillat. Auf solche Art lässt sich auch eine geringe Menge eines Neutralisationsmittels noch erkennen.«

Diese Methode basirt auf der Voraussetzung, dass die beim Sauerwerden entstehenden oder entstandenen Säuren aus Essigsäure bestehen. Dass dem nur in wenigen Fällen so ist, zeigen die von mir in Tabelle 3 mitgetheilten Untersuchungsergebnisse einer grossen Anzahl saurer Biere; in fast allen diesen Biere ist die Milchsäure weitaus vorherrschend, und in vielen ist die Essigsäure in einer Menge vorhanden, wie wir sie auch in ganz normalen Biere finden. Von den mitgetheilten 45 Proben zeigen nur die Proben 4, 5, 14, 17, 18, 21, 27 einen solchen Essigsäuregehalt, dass im Falle einer stattgehabten Neutralisation diese möglicherweise bei der Destillation des Bieres im Wasserdampfstrom vor und nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure zu erkennen gewesen wäre. Wie bereits eingangs erwähnt, wird die saure Reaction eines normalen Bieres veranlasst durch das Vorhandensein von sauren Phosphaten, Milchsäure und Spuren Essigsäure; die übrigen in Spuren vorhandenen Säuren kann man wohl ausser Acht lassen. Wird das Bier sauer, dann wird, wie die Beispiele aus der Praxis zeigen, in den allermeisten Fällen die Milchsäure, häufig sogar erheblich, vermehrt. Beim Abstumpfen der Säuren in einem sauren Biere durch Neutralisationsmittel, durch doppeltkohlensaures Natron, wird nun nicht die ganze vorhandene Säure abgestumpft, im Gegentheil, meistens wird nur ein verhältnissmässig geringer Natronzusatz gemacht, und neutralisirte Biere mit einem Gesamtsäuregehalt von etwa 1 cc Normalalkaliverbrauch für 100 cc Bier und darunter sind nicht häufig; dass wir in unserer Anstalt einmal ein Bier zur Untersuchung erhielten, das derart neutralisirt war, dass das Bier alkalisch reagirte, habe ich seiner Zeit schon mitgetheilt; solche Fälle sind aber ganz vereinzelt, und sind die Folge einer Unachtsamkeit oder absoluten Unwissenheit des Wirthes. Die folgenden Zahlen der vorhandenen Säuremengen in neutralisirten Biere, die zur Untersuchung vorlagen, beweisen, dass der Säuregehalt in der Mehrzahl dieser Proben kein auffallend niedriger ist; selbstverständlich zeigen auch einige Proben niedrige Säurewerthe.

Tabelle IV.

No.	Gesamtsäure in Cubikcentimetern Normalkalilauge	Flüchtige Säure in Cubikcentimetern Normalkalilauge	Entsprechend Essigsäure g	Asche	Asche aus 100 cc Bier verbraucht an Cubik- centimetern Normalsäure	Berechneter Zusatz NaHCO ₃ in 100 g	Bemerkungen
1	3,4	0,36	0,0216	0,3178	1,8	110 g	
2	0,9	0,77	0,0462	0,328	2,0	84 g	
3	2,9	0,8	0,048	0,23	0,8	—	
4	alkalische Reaction	0,48	0,0288	0,356	4,2	268 g	Asche brauste mit Säuren
5	2,1	0,64	0,0384	0,272	1,7	58 g	
6	1,8	1,18	0,0708	0,318	1,2	82 g	
7	0,8	0,66	0,0396	0,290	2,68	152 g	Asche brauste mit Säuren
8	1,5	0,66	0,0396	0,282	1,0	—	
9	2,7	0,54	0,0324	0,40	2,4	100 g	Asche brauste mit Säuren
10	1,4	—	—	0,29	1,48	126 g	
11	1,4	—	—	0,25	1,08	—	
12	1,4	0,94	0,0564	0,328	1,24	—	
13	7,1	2,0	0,120	0,244	2,0	85 g	Asche brauste mit Säuren
14	1,7	—	—	0,280	2,0	95 g	
15	3,1	0,44	0,0264	0,285	1,8	75 g	
16	1,8	0,6	0,024	0,268	1,2	—	

Aus diesen Zahlen ergibt sich daher, dass immer noch ein verhältnissmässig hoher Säuregehalt von nicht abgesättigten Phosphaten, Milchsäure, Essigsäure vorhanden ist, oder vorhanden sein kann. Ferner werden bei Zusatz von Lauge oder anderen Alkalien zu einer freien Säure und primäre Phosphate enthaltenden Flüssigkeit, wie E. Prior¹⁾ hervorhebt, nicht etwa erst die freien Säuren und dann erst die Phosphate neutralisirt, man hat sich vielmehr zu denken, dass, wenn auch im ersten Augenblick bei Zusatz von Lauge freie Säure gebunden wird, sich mehr oder weniger von dem entstandenen Salz mit dem primären

¹⁾ Bayer. Brauer-Journ. VIII, 361 ff.

Phosphat wieder umsetzt unter Bildung von secundärem Phosphat und freier Säure; deshalb kann auch aus Gemischen von Kaliumacetat und primärem Kaliumphosphat freie Essigsäure abdestillirt werden. Wird nun ein Bier von der Beschaffenheit, wie solche die in Tabelle IV aufgeführten Biere zum Theil zeigen, direct ohne Phosphorsäurezusatz im Wasserdampfstrom destillirt, so ist ersichtlich, dass die geringe vorhandene Menge von dem beim Neutralisiren gebildeten essigsäuren Natron durch die noch vorhandenen freien Säuren, besonders Milchsäure, und durch die nicht vollständig in secundäre Phosphate umgewandelten sauren Phosphate, unbedingt entweder ganz oder theilweise zersetzt, und die frei gemachte Essigsäure direct in's Destillat übergeführt werden muss. Ich weise nochmals auf den Gehalt an Essigsäure in den sauren Bieren in Tabelle III hin, um zu zeigen, wie gering derselbe in vielen sauren Bieren sein kann; wir finden hier Zahlen, die auch in normalen Bieren vorkommen; würde sogar die ganze vorhandene Essigsäuremenge gebunden, so müsste diese doch ganz oder theilweise durch die noch vorherrschenden sauren Phosphate und die Milchsäure beim Destilliren zersetzt werden. Dies haben Versuche, mit Bieren ausgeführt, bewiesen, und weitere Versuche mit Lösungen von essigsäurem Natron, sauren Phosphaten und Milchsäure bestätigt.

Es wurden zu diesem Zwecke von einem normalen Biere mit einem Gesamtsäuregehalt von 1,3 cc Normalalkaliverbrauch für 100 cc Bier zuerst die flüchtigen Säuren abdestillirt, und zwar wurden für das Destillat aus 50 cc Bier 1,2 cc $\frac{1}{10}$ -Normalalkali verbraucht. Dieses Bier, dessen Säure jetzt lediglich aus sauren Phosphaten und fixen organischen Säuren (Milchsäure) bestand, erhielt nun einen Zusatz von 10 cc einer Lösung von essigsäurem Kali von genau bekanntem Gehalte (die 10 cc enthielten eine 6,6 cc $\frac{1}{10}$ KOH entsprechende Essigsäuremenge), worauf abermals im Wasserdampfstrom destillirt wurde. Dieses Destillat verbrauchte zur Neutralisation 3,6 cc $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge. Es zeigt sich also mit aller Sicherheit, dass die im Biere vorhandenen Phosphate und die Milchsäure, wie ja vorauszusehen war, im Stande sind, einen ganz wesentlichen Theil des essigsäuren Kalis bei der directen Destillation bereits zu zersetzen, so dass bei diesem Biere, obwohl dasselbe nur eine geringe Menge Normalkalilauge zur Neutralisation verbrauchte, also wenig saure Phosphate und Milchsäure enthielt, bei der directen Destillation schon ein Destillat erhalten werden konnte, das 4,8 cc $\frac{1}{10}$ KOH zur

Neutralisation erforderte; das nach Phosphorsäurezusatz gewonnene Destillat verbrauchte $3,5 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ KOH}$. Es ist also ersichtlich, dass bei der directen Destillation mehr flüchtige Säuren erhalten wurden wie bei der nach Säurezusatz, und dass die Neutralisation übersehen worden wäre. Zu den Zahlen muss ich bemerken, dass das Destillat bei der directen Destillation des normalen Bieres $1,2 \text{ cc}$, das nach Phosphorsäurezusatz $1,6 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ KOH}$ erforderte (50 cc Bier — 200 cc Destillat). Andere 50 cc des gleichen Bieres, ebenfalls die gleichen Mengen essigsauren Kalis ($10 \text{ cc} = 6,6 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ KOH}$) enthaltend, wurden noch mit $0,05 \text{ cc}$ Milchsäure ($= 0,5 \text{ cc}$ Normalkalilauge) versetzt und direct im Wasserdampfstrom destillirt. Das Destillat verbrauchte $6,7 \text{ cc } \frac{1}{10}$ Normalkalilauge; zieht man $1,2 \text{ cc}$ als Verbrauch für die flüchtigen Säuren ab, so bleiben $5,5 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ KOH}$ übrig; es ist also der weitaus grösste Theil des essigsauren Kalis zersetzt worden. Ein weiterer Versuch bestand darin, dass 50 cc Wasser, das 5 cc essigsaurer Kalilösung ($6,3 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ KOH}$ entsprechend) enthielt, im Wasserdampfstrom direct destillirt wurde; das Destillat reagirte neutral; nun wurde zu dem Rückstande im Destillationskolben $0,1 \text{ cc}$ Milchsäure ($= 1 \text{ cc}$ Normalkalilauge) zugesetzt und wieder destillirt; das I. Destillat verbrauchte $4 \text{ cc } \frac{1}{10}$ Normalkalilauge, ein zweites $1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ KOH}$, abermals ein Beweis, dass geringe Mengen freier Säuren (Milchsäure) das essigsaure Salz bei der Destillation zersetzen. — Weiter kommt noch die bekannte Thatsache in Betracht, die ich durch meine gewonnenen Untersuchungsergebnisse nur wieder bestätigen kann, dass man beim directen Destilliren im Wasserdampfstrom die vorhandene freie Essigsäuremenge nie das erstemal vollständig in's Destillat bekommt, obwohl von 50 cc 200 cc Destillat gewonnen wurden; bei erneuter Destillation werden stets weitere Essigsäuremengen erhalten. Das Gleiche gilt selbstverständlich auch bei der Destillation der gebundenen Essigsäure unter Phosphorsäurezusatz. Von normalem Bier (50 cc) wurden die flüchtigen Säuren in der bekannten Weise abdestillirt, und zwar zweimal je 200 cc ,

der I. Versuch erforderte $= 1,8 \text{ cc } \frac{1}{10}$ Normalkalilauge,

der II. Versuch erforderte $= 0,6 \text{ cc } \frac{1}{10}$ Normalkalilauge,

nun wurden 5 cc der essigsauren Kalilösung ($= 6,3 \frac{1}{10}$ Normalkalilauge) dazu gegeben und nach Phosphorsäurezusatz wieder destillirt:

I. Destillat $= 5 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ KOH}$,

II. Destillat $= 1 \text{ cc } \frac{1}{10} \text{ KOH}$.

Weiter wurden 5 cc der gleichen essigsauren Kalilösung und 5 cc milchsaurer Kalilösung mit Wasser zu 50 cc aufgefüllt und nach Phosphorsäurezusatz im Wasserdampfstrom destillirt.

I. Destillat = 4,1 cc $\frac{1}{10}$ KOH,

II. Destillat = 1,7 cc $\frac{1}{10}$ KOH.

Endlich muss auch noch berücksichtigt werden, dass beim Destilliren normaler Biere nach Phosphorsäurezusatz grössere Mengen flüchtiger Säuren gefunden werden als beim directen Destilliren; dies hat schon W. Stenner beobachtet. So verbrauchte ein Bier bei der directen Destillation für's Destillat 2,4 cc, nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure 3,2 cc $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge (für 100 cc Bier). Bei der Destillation mit Wasserdämpfen können aber, wie ebenfalls Stenner hervorhebt, nochmalige Zersetzungen eintreten, wobei wiederum flüchtige Säure auftritt, und die Resultate nochmals beeinflusst werden. Diese Fehler werden durch Anwendung der Prior'schen Methode zur Trennung und Bestimmung der Säuregruppen durch die Destillation im luftverdünnten Raum vermieden. Durch alle diese Versuche im Zusammenhange mit den Untersuchungsergebnissen der aus den Landbrauereien stammenden, sauer gewordenen Biere und unter Berücksichtigung der anderen erwähnten Thatsachen ist wohl zur Genüge bewiesen, dass bei der Mehrzahl solcher sauer gewordenen und dann neutralisirten Biere diese angegebene Art des Nachweises der Neutralisation durch Destillation der Biere mit Wasserdampf vor und nach Säurezusatz recht häufig gänzlich im Stiche lässt, und auch nicht zum qualitativen Nachweis empfohlen werden kann. — Wie ich im Verlaufe der Mittheilungen schon zu erwähnen Veranlassung hatte, habe ich auch eine Reihe von Versuchen angestellt, um meine seinerzeit angegebene Methode zur quantitativen Bestimmung von Neutralisationsmitteln im Biere derart zu vereinfachen, dass wenigstens die Bestimmung der Phosphorsäure in Wegfall käme. Ich habe die verschiedensten Wege versucht, um die Phosphate auszufällen, und deren störenden Einfluss beim Veraschen des eingedampften Bierextractes aufzuheben, da bei der quantitativen Bestimmung der zugesetzten Menge des Neutralisationsmittels die Phosphate nicht zugegen sein dürfen. Allein die Resultate, die ich erhielt, waren sämmtlich unbrauchbar. Ich versuchte die Phosphate durch Zinksulfat, Baryumchlorid, Aetzbaryt, Silbersalze etc. zu entfernen, allein die Entfernung der überschüssigen, zugesetzten Reagentien, die Entstehung und Bildung

von wieder beim Veraschen zersetzend auf die Carbonate einwirkenden Verbindungen und dergleichen waren es, die ein sicheres Resultat nicht erzielen liessen. Ich habe weiterhin die schon früher versuchte Isolirung der durch die Neutralisation gebildeten Salze (milchsaures und essigsaures Natron) neuerdings auf verschiedene Weise vorgenommen mit Aceton, Methylalkohol, zinksulfathaltigem Methylalkohol zur gleichzeitigen Entfernung der Phosphate, allein aus allen diesen Versuchen war nur das Eine zu entnehmen, dass ein Erwärmen, Concentriren des Bieres, bevor die Phosphate entfernt sind, stets vermieden werden muss, da schon hierdurch Veränderungen und Umschiebungen eintreten können. Zudem würde, auch wenn letztgenannter Weg der Isolirung der organischsauren Salze zum Ziele geführt hätte, doch eine quantitative Bestimmung des Zusatzes niemals möglich werden, da ja der von sauren Phosphaten verbrauchte Theil des Neutralisationsmittels der Bestimmung sich entziehen würde. Es bleibt also nur, wenn es sich um eine quantitative Bestimmung des zugesetzten Neutralisationsmittels handelt, der von mir angegebene Weg übrig, der nur in Folge der Bestimmung der Phosphorsäure mehr Zeitaufwand erfordert; weiter ist aber noch zu erwähnen, dass ja diese Bestimmung nur in seltenen Fällen vorzunehmen ist, wenn die qualitative Prüfung einen solchen Zusatz vermuthen lässt. Ein sehr brauchbares Orientierungsmittel, ob eine Neutralisation stattgefunden hat oder nicht, bietet uns nämlich die Alkalinität der Asche; diese Vorprüfung ist zudem um so schätzbarer, weil die Bestimmung des Aschengehaltes ja so wie so bei jeder Bieranalyse vorzunehmen ist.

Seit längerer Zeit habe ich sowohl in Bieren, die uns zur Untersuchung vorgelegt wurden, als auch in solchen aus grossen Brauereien stammenden die Bestimmung der Alkalinität der Asche vorgenommen und gefunden, dass die Asche aus 100 cc Bier, selbst in stark eingebrauten Bieren, nie mehr wie 0,3 cc Normalsäure verbraucht. Zweckmässig versacht man in bekannter Weise 50 cc Bier, gibt zur Asche 10 cc $\frac{1}{10}$ -Normalschwefelsäure, spült mit heissem Wasser in ein Becherglas und erhitzt schwach 20 Minuten, nachdem man zum Verhüten des Stossens eine Platinspirale hinzugegeben hat. Man titrirt nach dieser Zeit die nicht verbrauchte Säure mit $\frac{1}{10}$ Normalkalilauge zurück. Nachstehend theile ich die Ergebnisse der in einer Anzahl Biere vorgenommenen Untersuchungen mit:

Tabelle V.

Bezeichnung	Aschengehalt in ‰	Asche aus 100 cc Bier verbraucht Cubikcenti- metern Normalsäure	Bezeichnung	Aschengehalt in ‰	Asche aus 100 cc Bier verbraucht Cubikcenti- metern Normalsäure
<i>A. Landbiere:</i>			<i>B. Biere aus grossen Brauereien:</i>		
I	0,285	0,21	I	0,226	0,2
II	0,255	0,23	II	0,241	0,25
III	0,259	0,22	III	0,219	0,20
IV	0,201	0,20	IV	0,220	0,20
V	0,196	0,20	V	0,215	0,20
VI	0,180	0,20	VI	0,286	0,30
VII	0,196	0,20	VII	0,206	0,20
VIII	0,190	0,21	VIII	0,184	0,20
IX	0,232	0,28	IX	0,226	0,20
X	0,194	0,20	X	0,198	0,20
XI	0,204	0,25	XI	0,23	0,25
XII	0,193	0,20	XII	0,25	0,22
XIII	0,194	0,20	XIII	0,21	0,24
XIV	0,24	0,15	XIV	0,198	0,22
XV	0,244	0,24	XV	0,235	0,24
XVI	0,200	0,24	XVI	0,240	0,26
XVII	0,224	0,28	XVII	0,236	0,25
XVIII	0,196	0,30	XVIII	0,243	0,22
XIX	0,232	0,25	XIX	0,219	0,20
XX	0,244	0,26	XX	0,25	0,26
XXI	0,224	0,25	XXI	0,22	0,22
XXII	0,234	0,25	XXII	0,26	0,20
XXIII	0,26	0,25	XXIII	0,24	0,22
XXIV	0,216	0,20	XXIV	0,30	0,3
XXV	0,207	0,22	XXV	0,22	0,21

Bockbier mit 20
Würze ‰Bockbier mit 19
Würze ‰

Als neutralisirt erkannte Biere wiesen folgende Zahlen auf:

Tabelle VI.

No.	Asche in %	Asche verbraucht Cubikcenti- meter Normalsäure	No.	Asche in %	Asche verbraucht Cubikcenti- meter Normalsäure
1	0,3178	1,8	14	0,280	2,0
2	0,328	2,0	15	0,285	1,8
3	0,23	0,8	16	0,268	1,2
4	0,356	4,2	17	0,375	1,6
5	0,272	1,7	18	0,312	0,7
6	0,318	1,2	19	0,325	0,8
7	0,290	2,68	20	0,256	0,9
8	0,282	1,0	21	0,28	0,85
9	0,40	2,4	22	0,27	0,65
10	0,29	1,48	23	0,29	1,30
11	0,25	1,08	24	0,30	1,3
12	0,328	1,24	25	0,26	0,75
13	0,244	2,0			

Vorgenommene Bestimmungen der Alkalinität der Asche aus Bieren, die unter Ammoncarbonatzusatz eingedampft waren, ergaben die gleichen Resultate, ebenso wurde dasselbe Ergebniss gewonnen, wenn die wässrige Aschenlösung vor dem Säurezusatz durch Einleiten mit Kohlensäure behandelt worden war.

Dass diese Methode zur quantitativen Bestimmung eines Zusatzes nicht Verwendung finden kann, habe ich in meiner ersten Abhandlung bereits erwähnt und hierfür die Gründe angegeben; es wird hierbei die zugesetzte Menge niemals vollständig wieder gefunden; die nachstehend verzeichneten, wiederholt angestellten Versuche zeigen dies:

Tabelle VII.

	Aschengehalt in 0/0	Verbrauch an Cubikcenti- metern Normalsäure		Aschengehalt in 0/0	Verbrauch an Cubikcenti- metern Normalsäure
Bier I normal	0,226	0,2	Dasselbe Bier + 1 cc Normalkalilauge . .	0,312	0,7
Dasselbe Bier + 2 cc Normalkalilauge . .	0,375	1,6	Dasselbe Bier + 3 cc Normalkalilauge . .	0,441	2,3
Bier II normal	0,226	0,2	Bier IV normal . . .	0,219	0,2
Dasselbe Bier + 2 cc Normalkalilauge . .	0,365	1,5	Dasselbe Bier + 1,6 cc Normalkalilauge . .	0,325	0,8
Bier III normal	0,241	0,2			

Kurz lässt sich zum Schlusse der wesentliche Inhalt der in vor-
liegender Abhandlung niedergelegten Beobachtungen und Erfahrungen
in folgenden Sätzen wiedergeben:

- I. Bei dem Sauerwerden von Bieren, und zwar besonders von solchen
aus Landbrauereien, die im Winter eingebraut bis in den Herbst
hinein zum Ausschank kommen, ist die Säurezunahme häufig auf
eine stark vermehrte Milchsäurebildung zurückzuführen, zumal,
wenn bei der Herstellung, besonders aber bei der Aufbewahrung
der Biere, die so nothwendige Reinlichkeit ausser Acht gelassen
wird. Derartige Biere lassen dann auch unter dem Mikroskope
die meist reichliche Anwesenheit von Milchsäurebakterien erkennen.
Die Essigsäure ist in vielen dieser sauer gewordenen Biere keines-
wegs in auffallender Weise vermehrt, ja in manchen derselben nur
in einer auch in normalen Bieren vorkommenden Menge zugegen.
- II. Die zum qualitativen Nachweis von Neutralisationsmitteln im Biere
angegebene und empfohlene Methode der Bestimmung der flüch-
tigen Säuren vermitteltst Destillation im Wasserdampfstrom vor
und nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure, wobei ein vermehrter
Gehalt an flüchtigen Säuren — Essigsäure — im zweiten Destillate
gegenüber der geringeren Menge im ersten Destillate auf statt-
gehabte Neutralisation schliessen lassen würde, ist nicht zu em-
pfehlen; dieselbe kann vielmehr bei den hier ausschliesslich in
Betracht kommenden Bieren sogar vollkommen im Stiche lassen,
da einerseits stets noch vorhandene saure Phosphate und freie
Milchsäure, die, wie die Ergebnisse der Untersuchung gezeigt

haben, häufig in vorherrschender Menge beim Sauerwerden entsteht, die geringen Mengen essigsäuren Natrons bei der directen Destillation bereits zersetzen, und andererseits beim Destilliren nach Säurezusatz das Destillat auch normaler Biere abermals flüchtige Säure enthält. Ausserdem kommen noch die erörterten sonstigen Einflüsse bei der Destillation nach der Landmann'schen Methode hier in Betracht.

- III. Für den qualitativen Nachweis einer stattgehabten Neutralisation gibt die Prior'sche Methode oder die Bestimmung der Alkalinität der Asche einen sehr brauchbaren Anhaltspunkt. Normale, selbst stark eingebraute Biere geben eine Asche, für die 0,2—0,3 cc Normalsäure zur Sättigung verbraucht werden. Ein höherer Verbrauch an Normalsäure für die Asche aus 100 cc Bier lässt auf Zusatz von Neutralisationsmitteln schliessen. Die quantitative Bestimmung eines derartigen Zusatzes kann durch die von mir angegebene Methode vorgenommen werden.

Ermittlung der corrodirenden Einwirkung einiger chemisch-technologisch in Betracht kommender Agentien auf die technisch wichtigsten Metalle und deren Legirungen.

Von

A. Gawalowski.

Von den Agentien gelangten zur Verwendung: Mineral-Rohöl (Rohpetroleum aus Rumänien), raffiniertes Mineralschweröl (Mineralschmieröl), raffiniertes Rüböl (vegetabilisches Maschinenöl) saure vergohrene Maische, Speiseessig:

- A.** Das Mineral-Rohöl war von tiefbrauner Farbe, intensivem Erdölgeruch und hatte ein specifisches Gewicht von 0,905, einen Entflammungspunkt von 18° C. und folgende Zusammensetzung:

Leuchtöle, bis 300° übergehend . . .	20,9 %
Vulcanöle	14,7 %
Paraffin (von 56° Schmelzpunkt) . . .	6,0 %
Goudrons	34,1 %
Gase und Verluste (analytischer Rest)	24,3 %

Den Gehalt an organischem Schwefel habe ich mit 0,608 % gefunden.