Jodkaliumnatronlauge (48 g Natronhydrat, 15 g Jodkalium mit Wasser auf 100 ccm) und der fünffachen Menge conc. Salzsäure, ferner 3 Pipetten zu 1, 2 und 5 ccm. In den Flaschen sind 10—15 kleine Porzellanperlen, die bei der Rauminhaltsbestimmung berücksichtigt werden. Ich habe Glasstöpselflaschen benutzt, die man bei genügender Füllung ebenso leicht schliessen kann, ohne Luft zurückzuhalten, als die Flaschen mit Gummistopfen und Luftrohr; wenn dieser jedoch vortheilhafter erscheint, kann man ihn ebenso gut anwenden. Das Verfahren ist folgendes: Man füllt die Flasche mit Wasser bis zum Ueberlaufen, setzt mit der Pipette 1 ccm der Manganosulfatlösung hinzu, den man am Boden der Flasche austreten lässt, und ebenso 2 ccm der Jodkaliumnatronlauge, schliesst die Flasche, wobei man das Zurückbleiben von Luftblasen zu vermeiden hat, und schüttelt nun kräftig um, wobei die Porzellanperlen für gründliche Mischung der Flüssigkeiten sorgen. Wenn sich dann der braune Niederschlag von Manganoxydhydrat abgesetzt hat, öffnet man die Flasche und lässt schnell 5 ccm Salzsäure auf die gleiche Weise zufließen, schliesst und schüttelt wieder um. Hat sich der Niederschlag völlig gelöst, so füllt man den Flascheninhalt in ein Becherglas um und titirt das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{100}$ N.-Thiosulfatlösung zurück. Bei der Berechnung hat man natürlich die zugesetzten 3 ccm von dem Flascheninhalt abzuziehen; die Salzsäure dagegen bleibt unberücksichtigt, da sie erst nach dem Ausfällen des Niederschlages zugesetzt wird. Durch das Oeffnen der Flasche beim Zufügen der Säure entsteht kein Fehler, da die Berührungsfläche mit der Luft durch den engen Flaschenhals zu klein und die dazu nöthige Zeit zu kurz ist, um eine Ausscheidung von Manganhydroxyd zu bewirken. Ich habe über ein Jahr lang jeden zweiten Tag eine Sauerstoffbestimmung nach diesem Verfahren ausgeführt, ohne auch nur einmal während des Oeffnens der Flasche eine Trübung zu bemerken. Die Menge des Gepäckes ist aber wesentlich geringer als bei dem Mutschler'schen Verfahren, einmal durch die geringere Flaschengrösse und dann besonders dadurch, dass statt der 50 Reagenspackete nur die drei Flaschen mit Reagentien, die sicher auch noch haltbarer sind, und die drei Pipetten mitgenommen zu werden brauchen, von denen man ruhig 3—4 Stück in passender Blechbüchse wie für bakteriologische Arbeiten mitführen kann.

Ueber die Grenze der Nachweisbarkeit von Malzsurrogaten im Bier.

Von

E. Prior in Nürnberg.

Vortrag auf der 18. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer
Vertreter der angewandten Chemie zu Würzburg.

In den Vereinbarungen der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie vom Jahre 1885 findet sich bei den Methoden der Beurtheilung des Bieres unter Ziffer III folgender Satz: „Wird eine erhebliche

Menge des Malzes durch Stärkezucker oder andere stickstoffarme Surrogate ersetzt, so sinkt der Stickstoffgehalt des Bierextraktes unter 0,65%.

Diesen Satz habe ich bei der im vergangenen Jahre vorgenommenen Neubearbeitung der Vereinbarungen betreffs Untersuchung und Beurtheilung des Bieres¹⁾ abgeändert; derselbe lautet in der neuen Fassung: „Grössere Zuckerzusätze, wenn sie nur theilweise vergohren sind, mehr aber Stärkezusätze oder aber stärkehaltige und stickstoffarme Surrogate, setzen den Stickstoffgehalt des Bieres, bezw. des Bierextraktes herab und können hieran erkannt werden. Der Stickstoffgehalt im Extraktrest reiner Malzbiere sinkt niemals unter 1%; liegt er unter 0,9%, so kann man mit Sicherheit auf die Mitverwendung von Malzs surrogaten schliessen.

Zusätze stickstoffreicher Surrogate, also von Getreidearten, sind nicht nachweisbar“

Die Erhöhung der Grenzzahl war durch das zahlreiche, an dem von mir geleiteten Institut seit Jahren anfallende Zahlenmaterial gerechtfertigt und fand eine weitere Stütze darin, dass auch die bei der Untersuchung zahlreicher, ausserhalb Bayern gebrauter Reisbiere gefundene Stickstoffzahl im Extrakt keine Verminderung unter 1%, wohl aber in vielen Fällen eine nicht unbedeutende Mehrung ergab.

Ferner liessen mich die von einem Schüler und mir in den letzten Jahren im Forschungslaboratorium der Station ausgeführten gährungsphysiologischen Arbeiten daran zweifeln, dass auch bei Mitverwendung von reinen, also stickstofffreien Stärkepräparaten der Stickstoffgehalt im Bierextrakt eine solche Einbusse erfährt, um auf einen Zusatz von Stärke schliessen zu lassen.

Dass ich den Nachweis des Zuckerzusatzes auf diesem Wege für gänzlich oder so gut wie ausgeschlossen halte, geht aus dem oben der Begründung in den neuen Vereinbarungen entnommenen Citat schon hervor.

Eine so bedeutende Herabminderung des Stickstoffgehaltes im Extrakt bei Zuckerzusatz, wie sie der Nachweis durch die Ermittlung des Stickstoffgehaltes im Extrakt erfordert, ist nur dann denkbar, wenn die Hefe im Verhältniss des ihr in grösserer Menge dargebotenen, leicht vergärbaren Zuckers (Glukose, Rohrzucker, Maltose) auch mehr Stickstoffsubstanzen während deren Vergährung verbrauchen würde. Das ist aber durchaus nicht der Fall, denn die Hefe bedarf der Hauptmenge der aufgenommenen Stickstoffsubstanzen zur Neubildung von Zellen, zur Vermehrung.

Letztere wird aber durch die Gährthätigkeit der Hefe eingeschränkt, wie die in meinem Laboratorium mit verschiedenen Hefearten im physiologischen Sinne ausgeführten Arbeiten gezeigt haben; denn die Arbeitsleistung der Hefen, sei es unter gewöhnlichen Verhältnissen, bei vermehrter Luftzufuhr oder bei

¹⁾ Vereinbarungen betreffs der Untersuchung und Beurtheilung des Bieres. Bearbeitet im Auftrage des geschäftsführenden Ausschusses von Dr. Eugen Prior, Vorstand der vom kgl. bayr. Staate subv. Versuchsstation für Bierbrauerei zu Nürnberg. München 1898. Wissenschaftlicher Verlag von Dr. E. Wolf. Seite 33.

Luftabschluss, in Sauerstoff, Wasserstoff oder Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen kommt immer je nach den Bedingungen entweder in erhöhter Vermehrung oder in erhöhter Gährthätigkeit zum Ausdruck in der Weise, dass sich, wenn die Vermehrung nachlässt oder aufhört, eine Erhöhung der Gährthätigkeit bemerkbar macht oder umgekehrt.

Dieses von mir schon früher ausgesprochene Gesetz wurde bei allen Gährversuchen bestätigt gefunden.

Bietet man daher der Hefe in einer Nährflüssigkeit, hier in der Malzwürze, eine grössere Menge Zucker dar, so tritt in einem gewissen Stadium die Vermehrung und damit auch der Stickstoffverbrauch in Folge höherer Gährthätigkeit zurück, und deshalb und weil auch die Vermehrung der Hefe nicht im Verhältniss des vermehrten Zuckergehaltes stattfindet, wird man so bedeutende Unterschiede im Stickstoffgehalt des Extraktrestes zwischen der vergohrenen mit Zucker versetzten Würze und der reinen Malzwürze niemals feststellen können.

Das was für den Zusatz von reinem Zucker gilt, gilt, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, auch für die Mitverwendung von stickstofffreien Stärkeerzeugnissen, weil bei der Vermaischung durch Diastaseeinwirkung vergärbare Maltose und Achroodextrine entstehen, die sich dem zugesetzten Zucker gleich verhalten. Daneben werden allerdings auch noch mehr oder minder schwierig vergärbare Dextrine gebildet, welche, so sollte man meinen, den Kohlenhydratgehalt des unvergohren gebliebenen Extraktes erhöhen und damit den Stickstoffgehalt herabsetzen.

Unzweifelhaft ist dies auch bis zu einem gewissen Grade der Fall. Da aber, wie ich schon früher gezeigt habe, die Vergährbarkeit der schwierig vergärbaren Dextrine mit dem Verhältniss, in welchem sich die Kohlenhydrate zu einander in der Würze befinden, wechselt, da auch das Verhältniss der leichter und schwieriger vergärbaren Dextrine, je nach der Beschaffenheit und Form des Rohmaterials, bezw. der Stärke, welche dementsprechend leichter oder schwerer von der anwesenden Diastase abgebaut wird, ein anderes ist, da endlich in der Praxis vollständige Verzuckerung der Malzwürzen, d. h. vollständige Umwandlung der Stärke in Maltose und normale Dextrine anzustreben ist und normale Malzwürzen weder Stärke noch Erythrodextrin enthalten sollen, so ergibt sich, dass die Anreicherung des Extraktrestes mit schwierig oder nicht vergärbaren Kohlenhydraten in der Regel nicht so bedeutend sein wird, um den Vergährungsgrad und damit auch den Stickstoffgehalt des unvergohrenen Extraktrestes so erheblich zu vermindern, um hieraus auf Zusatz solcher Stoffe schliessen zu können.

Um in dieser Beziehung vollkommen klar zu sehen, habe ich einige Versuche mit reinen und solchen Malzwürzen anstellen lassen, bei welchen das Malz mit 10% und 20% Kartoffelstärke bezw. Reis versetzt worden war.

Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt:

50 g Malz, bezw. 45 g Malz + 5 g Stärke oder Reis, bezw. 40 g Malz + 10 g

Stärke oder Reis wurden in der bei Malzanalysen üblichen Weise vermaischt, die Maischen filtrirt, die Treber mit heissem Wasser ausgewaschen und die Würzen mit je 0,5 g der nämlichen Hopfensorte gleich lange gekocht. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, die Würze mit so viel Nürnberger Reinhefe R α , als in der Praxis üblich ist, vermischt und im Thermostaten bei 25° C. vergohren.

Nach vier Tagen wurden die Biere filtrirt und analysirt.

Um eine thunlichst vollständige Verzuckerung der zugefügten Kartoffelstärke und des Reises zu bewirken, wurde erstere vor dem Zusatz verkleistert, letztere ebenfalls zunächst verkleistert, hierauf aber noch 3 Stunden im Dampftopf auf 3 Atmosphären Ueberdruck erhitzt. Jeder Versuch wurde doppelt ausgeführt.

Ich gebe zunächst die Analysen der angewendeten Kartoffelstärke und des Reises und lasse dann diejenigen der Malzwürzen und Biere folgen.

Analysen der Kartoffelstärke und des Reises.

	In der natürlichen Substanz		In der Trockensubstanz	
	Kartoffelstärke	Reis	Kartoffelstärke	Reis
Wasser	18,63 %	12,74 %	—	—
Stärke	77,30 -	74,00 -	95,00 %	84,80 %
Stickstoffsubstanzen	—	8,25 -	—	9,91 -

Analysen der Malze.

	Malz	Malz + 10 % Stärke	Malz + 20 % Stärke (Erythrodextrin noch vorhanden)	Malz + 10 % Reis	Malz + 20 % Reis
Verzuckerungsdauer	20—25 Min.	45—50 Min.	60 Min.	40 Min.	40—45 Min.
Beschaffenheit der Würze	klar	trüb	trüb	klar	klar
Maltose im Extrakt	67,11 %	67,43 %	69,03 %	67,15 %	68,30 %
Stickstoff im Extrakt	0,645 -	0,547 -	0,279 -	0,630 -	0,650 -

Analysen der Biere.

Maltose im Extrakt	13,91 %	17,29 %	25,61 %	15,20 %	14,90 %
Stickstoff im Extrakt	1,032 -	0,955 -	0,940 -	1,33 -	1,35 -
Vergährungsgrad .	66,34 -	65,30 -	63,25 -	66,98 -	67,18 -

Aus den erhaltenen Versuchsergebnissen, welche das Gesagte vollkommen bestätigen, lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Verzuckerungsdauer wird durch Stärke- und Reiszusatz erhöht; bei 20 % Stärkezusatz war nach Verlauf einer Stunde noch Erythrodextrin nachweisbar.

2. Der Gehalt des unvergohrenen Extraktes an Maltose und reducirenden Achroodextrinen nimmt bei Ersatz des Malzes durch 10 % Stärke oder Reis nicht, hingegen bei Ersatz durch 20 % Stärke oder Reis etwas zu.

3. Der Stickstoffgehalt im Extrakt der unvergohrenen Würze wird durch Ersatz von 10 % Stärke schon merklich, durch 20 % aber um mehr als die Hälfte herabgesetzt.

Reiszusatz von 10 und 20 % erniedrigt den Stickstoffgehalt des unvergohrenen Würzeextraktes nicht.

4. Der Vergährungsgrad des Bieres wird durch 10 % Stärkezusatz etwas, durch 20 % schon merklich erniedrigt, während Zusätze von Reis eine geringe Erhöhung bewirken.

5. Der Gehalt des Bierextraktes an Maltose und reducirenden Achroodextrinen erfährt sowohl durch Stärke- als Reiszusatz eine Erhöhung, durch ersteren jedoch bedeutend mehr als durch letzteren.

6. Der Stickstoffgehalt des Bierextraktes sinkt selbst durch einen Zusatz von 20 % Stärke nur wenig unter 1 %, jedoch nicht unter 0,9 % herunter.

Zusätze von Reis erhöhen den Stickstoffgehalt des Bierextraktes.

7. Die in den Vereinbarungen angenommene unterste Grenzzahl von 0,9 % für den Extrakt reiner Malzbiere wird daher nur in ganz besonderen Fällen, vielleicht bei äusserst nieder vergohrenen, unter Mitverwendung von stickstofffreien Stärkepräparaten bereiteten Surrogatbieren für den Nachweis des Surrogatzusatzes Anhaltspunkte liefern, da nur in solchen Bieren der Stickstoffgehalt des Extraktes unter 0,9 % sinken dürfte.

Ein neuer Thermoregulator für elektrisch geheizte Thermostaten.

Von

E. Prior in Nürnberg.

Vortrag auf der 18. Jahresversammlung der freien Vereinigung bayerischer
Vertreter der angewandten Chemie in Würzburg.

Der Vorzug, welchen die elektrische Heizung der Thermostaten in Bezug auf Feuersicherheit gegenüber der Gasheizung bietet, war Veranlassung, die in der Nürnberger Station im Gebrauch stehenden vier Thermostaten bei Gelegenheit der Einführung des elektrischen Stromes für Kraft- und Beleuchtungszwecke mit elektrischer Heizung zu versehen. Zur Heizung selbst werden einfache Platten von 40/11 cm Fläche bei den drei grösseren Thermostaten, deren Temperatur auf 25° C. eingestellt ist, und eine Platte von 20/20 cm Fläche für einen kleineren Thermostat, welcher zum Arbeiten bei Temperaturen bis zu 50° C. dient, verwendet. Die Platten gestatten, mit einem Strom von 0,5, 1,0 und 1,5 Ampère zu heizen, es genügt jedoch bei den angewendeten Dimensionen der Heizplatten ein Strom von 0,5 Ampère zur Erzielung und Erhaltung der angegebenen Temperaturen vollständig.

Zur Regulirung der Thermostaten-Temperatur sind zwar von mehreren Firmen bereits eigene Apparate konstruirt worden, welche nach erhaltenen Mittheilungen dem Zweck auch Genüge leisten sollen, allein diese Apparate sind komplicirt, sehr kostspielig und verbrauchen selbst Strom, weshalb ich einen einfachen selbstthätig wirkenden Stromunterbrecher konstruirt habe, dessen Einrichtung aus nachfolgender Zeichnung (Fig. 45 S. 702) ersichtlich ist.