

Halse von J herausnimmt und das neue Entwicklungsmaterial in J hineinschüttet.

Das Nachfüllen frischer Säure.

Auch dies gestaltet sich sehr einfach. Man schliesst Hahn H, öffnet die Hähne C, F und G, nachdem man an letzteren mittels eines Stückchens Gummischlauch ein Heberrohr angeschlossen hat, lässt die verbrauchte Säure abfliessen und füllt, wie eingangs angegeben, frische Säure nach.

Zu beachten ist, dass die Hähne C und F stets geöffnet sind, ob der Apparat in Betrieb gesetzt sein mag oder nicht.

Das Ansatzrohr D hat den Zweck, zu verhindern, dass etwa herabfallende Teilchen des Entwicklungsmaterials in den Säurebehälter A gelangen und durch Gasentwicklung ein Aufrühren oder Mischen mit der frischen Säure eintreten lassen.

Das Rohr E gestattet bei zu starker Entwicklung und zu schnellem Schliessen des Hahnes H den Gasen den Austritt, ohne die Flüssigkeit im Säurebehälter aufzurühren.

Der Apparat (D. R. G. M. ang.) wird von der Firma Gustav Müller in Ilmenau i. Thür. in 2 Grössen, zu 2 und 5 l Inhalt, hergestellt und vertrieben.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Die Bestimmung des Extraktes in Würze und Bier.

Von

W. Fresenius und L. Grünhut.

Die Bestimmung des Extraktgehaltes in Würze und in Bier erfolgt seit langem nahezu ausnahmslos auf densimetrischer Grundlage. Man bestimmt das spezifische Gewicht der Würze, beziehungsweise des entgeisteten und auf das Anfangsgewicht zurückgebrachten Bieres und sucht zu der gefundenen Dichte den zugehörigen Extraktwert aus einer geeigneten Tafel auf. Nur über die Wahl dieser Extrakttafel kann man nicht recht einig werden. Wir besitzen Tafeln von C. J. N. Balling¹⁾,

¹⁾ Die Gärungschemie 3. Aufl., S. 128 (1865).

von W. Schultze¹⁾, von L. Ostermann²⁾, von H. Elion³⁾, von C. Windisch⁴⁾ und von C. N. Riiber⁵⁾, die auf verschiedenen Grundlagen sich aufbauen, und über deren Verwendung bis in die neueste Zeit fortgesetzt die Meinungen wechselten. Von diesen Tafeln sind die von Balling und von Windisch Rohrzuckertafeln. Diejenige von Schultze ist auf die direkte Extraktbestimmung in 20 verschiedenen Würzelösungen begründet, die aus einer blanken Tropfsackwürze teils durch Verdünnung, teils durch Einengen bei 70 bis 75° hergestellt wurden. Die Extraktbestimmung erfolgte durch 28-stündiges Trocknen bei 70 bis 75° und wurde dann als beendet angesehen, da zwischen der 26. und der 28. Stunde beim Trocknen keine weitere Gewichtsabnahme erfolgte. Ostermann stützt sich bei Aufstellung seiner Tafel auf diese selben Fundamentalversuche von Schultze, verwertet sie aber rechnerisch in anderer Weise. Elion's grundlegende Ermittlungen wurden so ausgeführt, dass Würze bei 97° 10 bis 15 Stunden im trockenen Luftstrom von sehr geringer Dichte getrocknet wurde, und endlich diejenigen von Riiber durch Trocknen von Würze, die auf Filtrierpapier verteilt war, bei 80° in einem Strom schwefelsäuretrockner Luft. Hierbei sah Elion die Trocknung als beendet an, wenn nach fünfständigem Weitertrocknen keine Gewichtsabnahme zu beobachten war, Riiber hingegen dann, wenn zwei aufeinander folgende Wägungen übereinstimmten, zwischen die eine ebenso lange Trocknungsdauer eingeschoben war, wie sie von Anfang des Trocknens bis zur vorletzten Wägung geherrscht hatte.

Die auf so verschiedenartige Weise ermittelten Tafeln differieren in ihren Angaben, wie die folgende vergleichende Zusammenstellung erkennen lässt. Für dieselbe ist, um der Vergleichbarkeit willen, bei den Werten von Balling die von C. Windisch⁶⁾ vorgenommene Umrechnung auf $d_{159/150}$ berücksichtigt; die anderen Tafeln beziehen sich bereits im Original auf die Temperatur von 15° C.

1) Zeitschrift f. das gesamte Brauwesen N. F. **1**, 248 u. 265 (1878); vergl. diese Zeitschrift **19**, 104.

2) Zeitschrift f. das gesamte Brauwesen N. F. **6**, 10 u. 31 (1883).

3) Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 291.

4) Tafel zur Ermittlung des Zuckergehaltes wässriger Zuckerlösungen (1896).

5) Videnskabselskabets Skrifter I, Mathematisk-naturv. Klasse 1897, Nr. 5; vergl. diese Zeitschrift **37**, 392.

6) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte **13**, 101 (1897).

Tafel 1: Vergleichende Übersicht über verschiedene Extrakttafeln.

Spezifisches Gewicht $d_{15^0}^{15^0}$	Gewichtsprozente Extrakt nach der Tafel von					
	Balling (umgerechnet von Windisch)	Windisch	Schultze	Oster- mann	Elion	Riiber
1,0050	1,25	1,28	1,31	1,31	1,24	1,25
1,0100	2,50	2,56	2,58	2,62	2,47	2,48
1,0150	3,75	3,82	3,87	3,91	3,68	3,70
1,0200	5,00	5,07	5,20	5,19	4,89	4,92
1,0250	6,24	6,31	6,44	6,45	6,09	6,12
1,0300	7,46	7,54	7,71	7,71	7,27	7,31
1,0350	8,68	8,75	8,94	8,96	8,45	8,49
1,0400	9,90	9,96	10,16	10,20	9,62	9,67

Die Auswahl, die maßgebende Vereinigungen und Kongresse aus diesen Tafeln trafen, ist — wie erwähnt — eine recht wechselnde gewesen. Die freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie ¹⁾ wählte anfangs diejenige von Ostermann; der internationale forst- und landwirtschaftliche Kongress in Wien 1890 beschloss die Benutzung der Tafel von Balling. Diese ersetzte 8 Jahre später der III. internationale Kongress für angewandte Chemie in Wien ²⁾ durch die Tafel von Windisch, die auch in den Vereinbarungen deutscher Nahrungsmittelchemiker ³⁾ und im Schweizerischen Lebensmittelbuch ⁴⁾ beibehalten und seitens der freien Vereinigung bayerischer Chemiker ⁵⁾

¹⁾ G. Holzner bei A. Hilger. Vereinbarungen betreffs der Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln sowie Gebrauchsgegenständen. Herausgegeben im Auftrag der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie S. 123 (1885).

²⁾ Bericht über den III. internationalen Kongress f. angew. Chemie Wien 1898. 1, 55; 2, 546 (1899).

³⁾ Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- u. Genussmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen für das deutsche Reich. Heft III, S. 7 (1902).

⁴⁾ Schweizerisches Lebensmittelbuch. 1. Aufl., S. 84 u. 206 (1899); 2. Aufl., Heft 1, S. 28 u. 71 (1904).

⁵⁾ E. Prior. Vereinbarungen betreffs der Untersuchung und Beurteilung des Bieres S. 6 (1898).

an Stelle der früher gewählten Ostermann'schen gesetzt wurde. 1903 gab dann der V. internationale Kongress für angewandte Chemie zu Berlin¹⁾ wieder der Tafel von Balling den Vorzug. Dieser Wechsel der Meinungen spiegelt sich natürlich auch in den Angaben der Handbücher wieder, und unsere neuesten Kompendien der Nahrungsmittelanalyse lassen schliesslich die Wahl zwischen mehreren Tafeln zu²⁾ und verlangen nur, dass im Analysenbericht angegeben wird, welche von ihnen benutzt wurde.

Angesichts dieser sichtlichen Unentschiedenheit erschien es uns zweckmässig, die schwebende Frage erneuter kritischer Prüfung zu unterziehen. Insbesondere wollten wir versuchen, sie mittels der gleichen Betrachtungsweise zur Entscheidung zu bringen, die wir in einer vorangegangenen Arbeit³⁾ zur Lösung einer gleichartigen Aufgabe aus dem Gebiete der Önochemie benutzt haben. Im folgenden werden wir demnach den Einfluss der einzelnen Extraktivstoffe auf das spezifische Gewicht ihrer wässerigen Lösung gesondert betrachten und mit den Angaben der Extrakttafeln vergleichen, um auf diesem Wege das Kriterium für die Zulässigkeit der Verwendung dieser Tafeln zu finden.

Für zwei der in Rede stehenden sechs Tafeln lässt sich freilich die Unzweckmässigkeit ihres Gebrauches schon auf Grund einfacherer Überlegungen dartun, für diejenigen von Schultze und von Balling. Bereits oben haben wir darauf hingewiesen, dass die Tafeln von Schultze und von Ostermann beide auf die grundlegenden Versuche des ersteren aufgebaut sind; ihr Unterschied liegt lediglich darin, dass der erstgenannte Autor die zwischen den Fundamentalwerten liegenden Werte linear interpolierte, während der zweite sich hierzu der Methode der kleinsten Quadrate bediente. Da dieser Weg zweifellos der richtigere ist, so ist auf alle Fälle die Tafel von Schultze zu Gunsten derjenigen

1) V. internationaler Kongress f. angew. Chemie, Berlin 2.—8. Juni 1903. Bericht. 3, 547 (1904).

2) So H. Röttger, Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie 3. Aufl., S. 551 (1907), zwischen den Tafeln von Windisch, Balling oder Schultze; ferner A. Bujard und E. Baier, Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker. 3. Aufl., S. 381 (1911) zwischen denjenigen von Windisch, Ostermann und Balling unter besonderer Hervorhebung der zuerst genannten. — W. Windisch, Das chemische Laboratorium des Brauers. 6. Aufl., S. 33 (1907), benutzt die Tafel von Balling, wenn die Dichtebestimmung bei 17,5° ausgeführt wurde, die von C. Windisch, wenn die gewählte Normaltemperatur 15° war.

3) Diese Zeitschrift 51, 111 (1912).

von Ostermann zu streichen; übrigens eine Folgerung, die seitens der beteiligten Kreise schon wiederholt als unumgänglich anerkannt wurde.

In gewisser Beziehung gilt ähnliches für die Tafeln von Balling und von Windisch. Beide sind Rohrzuckertafeln, müssten also von Rechts wegen übereinstimmende Ergebnisse liefern; tatsächlich weisen sie aber geringe Unterschiede auf. Zum mindesten eine von ihnen enthält demnach gewisse Fehler, und es ist mehrfach nachgewiesen worden¹⁾, das es die Balling'sche ist, für welche das zutrifft, sodass man ihrem Gebrauche jede Berechtigung absprechen und sie — will man überhaupt eine Rohrzuckertafel benutzen — durch diejenige von Windisch ersetzen muss, die auf der amtlichen Tafel der kaiserlichen Normal-Eichungs-Kommission beruht. Bei dieser Sachlage ist es erstaunlich, dass man sich in Entschliessungen maßgebender Verbände bis auf die neueste Zeit immer wieder auf die Tafel von Balling festgelegt hat. Das ist um so auffallender, als sie neben dem Nachteil ihrer Unrichtigkeit noch den weiteren Nachteil der Unbequemlichkeit mit sich bringt, indem sie sich auf die im heutigen Laboratoriumsbetriebe nicht mehr übliche Normaltemperatur von $17,5^{\circ}$ C. bezieht. Einziger Grund für solche immer erneute Bevorzugung einer notorisch unrichtigen Extrakttafel und einer unzweckmäßigen Normaltemperatur war in allen Fällen die Anpassung an die praktische Betriebskontrolle im Braugewerbe, bei welcher gewohnheitsgemäß die Konzentration der Würze durch Spindelung mittels Balling'scher Saccharometer festgestellt wird. Besser wäre es gewesen, die falsche Extrakttafel zu verlassen und zugleich Prozentaräometer zu empfehlen, die den Angaben einer richtigen Tafel entsprechen. Diesen Gesichtspunkt hat übrigens bereits O. Mohr²⁾ im Anschluss an den oben erwähnten Beschluss des Berliner internationalen Kongresses hervorgehoben.

Nach den vorstehenden Auseinandersetzungen können wir uns in unserer Kritik auf die Tafeln von Windisch, Ostermann, Elion und Riiber beschränken, und wir beginnen mit der Windisch'schen Rohrzuckertafel, indem wir die spezifischen Gewichte wässriger Lösungen der Hauptbestandteile von Würze und Bier mit denjenigen wässriger Rohrzuckerlösungen vergleichen. Wir greifen hierzu zunächst die

¹⁾ Siehe C. Windisch. Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte **13**, 89 (1897)

²⁾ Wochenschrift f. Brauerei **22**, 297 (1905).

Ermittlungen an Maltoselösungen heraus, die E. Meissl¹⁾ angestellt hat, und die wir in der folgenden Tafel in entsprechender Weise verwerten.

Tafel 2: Spezifische Gewichte von Maltose- und Rohrzuckerlösungen. Nach Meissl.

Spezifisches Gewicht D _{17,50/17,50}	Gehalt der Lösung an wasserfreier Maltose. Nach Meissl <i>g</i> in 100 <i>ccm</i>	Entsprechender Extraktgehalt, berechnet mittels der aus der Rohrzuckertafel von Plato ²⁾ interpolierten Werte für 17,50/17,50 <i>g</i> in 100 <i>ccm</i>	Prozentische Abweichung dieses Wertes von dem wahren Extraktgehalt
1,0196	5,04	5,06	+ 0,4
1,0398	10,07	10,21	+ 1,4
1,0778	20,07	20,25	+ 0,9
1,0778	20,10	20,25	+ 0,7
1,0828	21,28	21,58	+ 1,4
1,0831	21,54	21,66	+ 0,6
1,1487	38,84	39,01	+ 0,4
1,1536	40,00	40,33	+ 0,8
1,1550	40,32	40,70	+ 0,9

Diese Zusammenstellung lässt erkennen, dass die Rohrzuckertafel für Maltose etwas zu hohe Werte finden lässt. Die zahlenmäßigen Ergebnisse der letzten Kolumne stimmen aber im einzelnen nicht vollständig überein, sodass wir die Vergleichung auf von anderer Seite beigebrachtes experimentelles Material ausdehnten und in Tafel 3 und 4 in gleicher Weise die Versuchsergebnisse von H. Ost³⁾, sowie von H. T. Brown, G. H. Morris und J. H. Millar⁴⁾ heranzogen.

¹⁾ Journal f. prakt. Chemie N. F. **25**, 119 (1882); vergl. diese Zeitschrift **22**, 114. — Die Angaben von F. Salomon, Journal f. prakt. Chemie N. F. **28**, 107 (1883), diese Zeitschrift **24**, 264, stützen sich auf die gleichen Versuche von E. Meissl.

²⁾ Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 3. Aufl., S. 364 (1905). Da hier, ebenso wie in Tafel 3, 4 und 5, die spezifischen Gewichte nicht auf 15°/15° bezogen sind, so konnte die ausschliesslich die Werte d_{15°/15°} wiedergebende Tafel von Windisch nicht für die anzustellenden Vergleichungen benutzt werden. An ihre Stelle hatte vielmehr die das ganze Temperaturintervall von 0° bis 60° umfassende Rohrzuckertafel von Plato zu treten.

³⁾ Chemiker-Zeitung **19**, 1727 (1895).

⁴⁾ Journal of the chemical society **71**, 77 (1897).

Tafel 3: Spezifische Gewichte von Maltose- und Rohrzuckerlösungen. Nach Ost.

Spezifisches Gewicht D _{20°/40}	Gehalt der Lösung an wasserfreier Maltose. Nach Ost. g in 100 ccm	Entsprechender Extraktgehalt, berechnet mittels der aus der Rohrzuckertafel von Plato interpolierten Werte für 20°/40 g in 100 ccm	Prozentische Abweichung dieses Wertes von dem wahren Extraktgehalt
1,0061	2,02	2,04	+ 1,0
1,0062	2,06	2,06	± 0
1,0172	4,90	4,92	+ 0,4
1,0178	5,10	5,08	- 0,4
1,0200	5,65	5,65	± 0
1,0378	10,21	10,29	+ 0,8
1,0379	10,26	10,32	+ 0,6
1,0400	10,76	10,87	+ 1,0
1,0409	10,97	11,11	+ 1,3
1,0430	11,58	11,66	+ 0,7
1,0657	17,44	17,59	+ 0,9
1,0796	21,03	21,26	+ 1,1
1,0798	21,12	21,32	+ 0,9
1,0799	21,13	21,34	+ 1,0

Tafel 4: Spezifische Gewichte von Maltose- und Rohrzuckerlösungen. Nach Brown, Morris und Millar.

Spezifisches Gewicht D _{15,50,15,50}	Gehalt der Lösung an wasserfreier Maltose. Nach Brown, Morris und Millar g in 100 ccm	Entsprechender Extraktgehalt, berechnet mittels der aus der Rohrzuckertafel von Plato interpolierten Werte für 15,50/15,50 g in 100 ccm	Prozentische Abweichung dieses Wertes von dem wahren Extraktgehalt
1,0101	2,57	2,61	+ 1,6
1,0194	4,94	5,01	+ 1,4
1,0196	4,97	5,06	+ 1,8
1,0196	4,98	5,06	+ 1,6
1,0388	9,89	10,05	+ 1,6
1,0397	10,11	10,29	+ 1,8
1,0578	14,75	14,99	+ 1,6
1,0791	20,29	20,56	+ 1,3
1,0882	22,67	22,95	+ 1,2
1,0938	24,09	24,42	+ 1,4
1,1158	29,87	30,21	+ 1,1
1,1384	35,78	36,21	+ 1,2

Auf Grund aller dieser Bestimmungen kann man die Grösse des Fehlers, den man bei Ermittlung des Extraktgehaltes von Maltoselösungen mit Hilfe der Rohrzuckertafel begeht, etwa gleich $+1\%$ bis $+1,5\%$ setzen. Wir haben in der Folge den letztgenannten Wert bevorzugt; er entspricht der Tafel 4, deren Ergebnisse die beste Übereinstimmung aufweisen.

Untersuchungen der zuletzt genannten Verfasser an Dextrinlösungen gestatten uns, die entsprechende Vergleichung auch für diese durchzuführen. H. T. Brown, G. H. Morris und J. H. Millar¹⁾ bestimmten die Dichte von Lösungen dreier Produkte der diastatischen Stärkehydrolyse; die Ergebnisse findet man in Tafel 5. Die drei Produkte stellten Typen verschieden weit fortgeschrittener Hydrolyse dar, differierten dementsprechend in Beziehung auf spezifisches Drehungsvermögen und Reduktionsvermögen gegenüber Fehling'scher Lösung. Das erste (Nummer 1 bis 4 der Tafel) hatte ein spezifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +188,6^\circ$ und sein Kupferreduktionsvermögen betrug $20,2\%$ von demjenigen der Dextrose. Für das zweite (Nummer 5 bis 10) waren die betreffenden Werte $[\alpha]_D = 173,9^\circ$ beziehungsweise $45,4\%$ und für das dritte (Nummer 11 bis 18) $[\alpha]_D = 149,7^\circ$, beziehungsweise $82,8\%$.

Tafel 5: Spezifische Gewichte von wässrigen Lösungen diastatischer Stärkeabbauprodukte und von Rohrzuckerlösungen. Nach Brown, Morris und Millar.

Ver- suchs- num- mer	Spezifisches Gewicht D _{15,5°/15,5°}	Gehalt der Lösung an Produkten der diastati- schen Stärkehydrolyse. Nach Brown, Morris und Millar <i>g</i> in 100 <i>ccm</i>	Entsprechender Ex- traktwert, berechnet mittels der aus der Zuckertafel von Plato interpolierten Werte für 15,5°/15,5° <i>g</i> in 100 <i>ccm</i>	Prozentische Abweichung dieses Wertes von dem wahren Extraktgehalt
1	1,0101	2,52	2,61	+ 3,6
2	1,0231	5,74	5,98	+ 4,2
3	1,0453	11,31	11,74	+ 3,8
4	1,0620	15,51	16,08	+ 3,7
5	1,0095	2,37	2,45	+ 3,4
6	1,0213	5,28	5,51	+ 4,4
7	1,0285	7,13	7,44	+ 4,3
8	1,0443	11,11	11,48	+ 3,3
9	1,0586	14,71	15,20	+ 3,3
10	1,0786	19,76	20,43	+ 3,4
11	1,0096	2,41	2,48	+ 2,9
12	1,0203	5,09	5,25	+ 3,1
13	1,0294	7,42	7,66	+ 3,2
14	1,0402	10,14	10,42	+ 2,8
15	1,0412	10,42	10,68	+ 2,5
16	1,0574	14,52	14,88	+ 2,5
17	1,0678	17,21	17,60	+ 2,3
18	1,0877	22,30	22,82	+ 2,3

¹⁾ Journal of the chemical society 71, 79 (1897).

Das erste Produkt gleicht am meisten demjenigen »Dextrin«, das wir analytisch neben »Maltose« in Würze und Bier zu bestimmen pflegen, und wir werden — namentlich hinsichtlich der geringen Unterschiede des Fehlerwertes für die drei verschiedenen Produkte — keinen wesentlichen Irrtum begehen, wenn wir für dieses »Dextrin« den durch Anwendung der Rohrzuckertabelle bedingten Fehler gleich $+4\%$ setzen.

Mit vorstehendem hätten wir die Fehlergrösse für die Kohlenhydrate des Bieres ermittelt; in Beziehung auf seine sonstigen Bestandteile können wir uns grösstenteils auf die Feststellungen unserer früheren Arbeit¹⁾ stützen. Dort hatten wir den entsprechenden Fehler für Milchsäure zu -40% , für Bernsteinsäure zu -20% gefunden; wir werden ihn daher für die nicht flüchtigen freien Säuren des Bieres, die sich aus diesen Komponenten — unter Vorwalten der erstgenannten — aufbauen, gleich -35% setzen dürfen. Für Kaliumdihydrophosphat hatten wir den durch Anwendung der Rohrzuckertabelle bedingten Fehler zu $+70\%$ ermittelt; es erscheint berechtigt, diese Zahl auf die Mineralstoffe des Bieres zu übertragen. Endlich ist der betreffende Wert für Glyzerin -40% .

Somit fehlen von den analytisch zu differenzierenden Bestandteilen des Bieres nur noch die Stickstoffsubstanzen. Für Eiweiss hatten wir die uns interessierende Grösse in der früheren Arbeit zu -30% bestimmt. Aber die Stickstoffsubstanzen der Würze und des Bieres gehören nicht ausschliesslich der Gruppe der Eiweisskörper an, diese machen vielmehr — wie die Arbeiten von H. Schjerning²⁾, R. Wahl³⁾ und O. Miškovský⁴⁾ übereinstimmend ergeben — nur etwa die Hälfte davon aus. Die andere Hälfte besteht vorwiegend aus Aminosäuren und anderen Aminoverbindungen, daneben u. a. aus Stoffen vom Typus des Xanthins und Cholins und schliesslich — wie schon C. Amthor⁵⁾ gefunden hatte — aus Ammoniumverbindungen. Wenigstens für die im Pflanzenreich meist verbreiteten und daher wohl auch in Würze und Bier zu vermutenden Vertreter der quantitativ wichtigsten

¹⁾ Diese Zeitschrift **51**, 49, 106, 107, 115 (1912).

²⁾ Diese Zeitschrift **37**, 420 (1898).

³⁾ American Brewers Review 1904; durch Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel **10**, 371 (1905).

⁴⁾ Zeitschrift f. d. gesamte Brauwesen **29**, 309 (1906).

⁵⁾ Forschungsberichte über Lebensmittel **1**, 203 (1894).

dieser Stoffgruppen ist man in der Lage, sich ein Bild über die hier in Betracht kommenden Beziehungen zu schaffen. Für Asparaginsäure stellten wir die uns bekannt gewordenen Bestimmungen in unserer früheren Arbeit zusammen; sie stimmen wenig gut überein, lassen aber mit Sicherheit erkennen, dass der durch Anwendung der Rohrzuckertafel bedingte Fehler positives Vorzeichen hat und mindestens $+10\%$ beträgt. Eine Lösung von Glutaminsäure, die in 100 *ccm* 2 *g* enthielt, besass nach C. Scheibler¹⁾ ein spezifisches Gewicht $D_{210/210} = 1,0070$; diesem entspricht ein Rohrzuckerwert von 1,80 *g* in 100 *ccm*; der Fehler für Glutaminsäure beträgt also -10% . — Von einigen anderen hierhergehörigen Stoffe sind Untersuchungen an rein wässrigen Lösungen nicht bekannt, wohl aber ist das spezifische Gewicht der reinen Verbindung ermittelt worden, so vom Leuzin und vom Asparagin. Für ersteres geben Engel und Vilmain²⁾ den Wert $d_{180/180} = 1,293$ an; für letzteres fand Fr. Rüdorff³⁾ im kristallwasserhaltigem Zustande bei Zimmertemperatur 1,552; für kristallwasserfreies Asparagin dürfte die Dichte sicher höher sein. Eine Vergleichung dieser Zahlen mit dem spezifischen Gewichte des Rohrzuckers ($d_{17,5/40} = 1,5784$) lehrt, dass man, bei Anwendung von Rohrzuckertafeln auf die Extraktbestimmung, bei Leuzinlösungen einen merklichen negativen, bei Asparaginlösungen — sofern man auf kristallwasserfreie Substanz berechnet — einen geringen positiven Fehler begehen wird. Fassen wir alle diese Ergebnisse zusammen, so kommen wir zu dem Schluss, dass die Fehlergrösse für den Gesamtkomplex der Stickstoffverbindungen keinen so hohen negativen Betrag aufweisen wird, wie für die Eiweisskörper allein; wir glauben sie $\pm 20\%$ abschätzen zu dürfen.

Damit sind wir im Besitz des Materials, das die Brauchbarkeit von Rohrzuckertafeln für die Bieranalyse zu beurteilen gestattet. In der folgenden Tafel 6 haben wir davon in dem Sinne Gebrauch gemacht, dass wir an der Hand der Untersuchungsergebnisse dreier Biere, die möglichst weit auseinanderliegende Typen repräsentieren und deshalb alle üblichen Biersorten zwischen sich einbegreifen, die absolute Abweichung vom wahren Extraktgehalt ermittelten, die durch Anwendung der Tafel von Windisch bedingt wird.

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **17**, 1727 (1884).

2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **8**, 1363 (1875).

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **12**, 252 (1879).

Tafel 6: Diskussion von drei Bieranalysen.

	Helles Bier nach Pilsener Art			Dunkles Bier aus schwererer Stammwürze			Extra Stout		
	Zusammensetzung	Durch Anwendung der Tafel von Windisch bedingter Fehler		Zusammensetzung	Durch Anwendung der Tafel von Windisch bedingter Fehler		Zusammensetzung	Durch Anwendung der Tafel von Windisch bedingter Fehler	
		Prozent-	Absoluter Fehler. Gewichtsproz.		Prozent-	Absoluter Fehler. Gewichtsproz.		Prozent-	Absoluter Fehler. Gewichtsproz.
Alkohol	3,42	—	—	3,19	—	—	5,97	—	—
Extrakt n. Windisch	4,90	—	—	8,97	—	—	11,35	—	—
Extraktgehalt der Stammwürze . . .	11,5	—	—	15,1	—	—	22,3	—	—
Vergärungsgrad . .	57,6	—	—	47,0	—	—	49,0	—	—
Freie nichtfl. Säuren .	0,143	— 35	— 0,05	0,261	— 35	— 0,08	0,320	— 35	— 0,11
Mineralstoffe . . .	0,196	+ 70	+ 0,14	0,245	+ 70	+ 0,17	0,388	+ 70	+ 0,27
Glyzerin	0,25	— 40	— 0,10	0,23	— 40	— 0,09	0,42	— 40	— 0,17
Maltose	1,16	+ 1,5	+ 0,02	2,19	+ 1,5	+ 0,03	3,08	+ 1,5	+ 0,05
Dextrin	2,71	+ 4	+ 0,11	4,51	+ 4	+ 0,18	5,27	+ 4	+ 0,21
Stickstoffsubstanz . .	0,50	— 20	— 0,10	0,50	— 20	— 0,10	0,81	— 20	— 0,16
Algebraische Summe der Fehler	—	—	+ 0,02	—	—	+ 0,11	—	—	+ 0,09

Die Tafel von Windisch liefert also bei Bieren solch verschiedener Art, demnach wohl bei allen Bieren, in gleicher Weise für den Extraktgehalt etwas zu hohe Werte. Noch höhere Werte als sie — und zwar bei unseren Beispielen 0,11, beziehungsweise 0,22 $\frac{0}{0}$, beziehungsweise 0,27 $\frac{0}{0}$ mehr — hätte die Ostermann'sche Tafel finden lassen; bei ihrer Benutzung hätten demnach die absoluten Fehler den Betrag von + 0,13, + 0,33 und + 0,36 $\frac{0}{0}$ erreicht. Diese letzten Werte ergeben sich als algebraische Summe des Fehlers der Rohrzuckertafel einerseits und der Differenz zwischen den Ergebnissen der Ostermann'schen Tafel und der Rohrzuckertafel andererseits. Ihre Höhe erweist die Unzulässigkeit der Anwendung von Ostermann's Tafel auf die Bieranalyse.

Umgekehrt ergeben die Tafeln von Elion und Riiber niedrigere Werte als diejenige von Windisch; diese Abweichung nach unten übertrifft erheblich die in Tafel 6 ermittelten positiven Fehler. Für die Riiber'sche Tafel beträgt sie bei den drei als Beispiel gewählten Bieren 0,15, beziehungsweise 0,27, beziehungsweise 0,34 $\frac{0}{0}$, für die Elion'sche noch mehr. Bei Anwendung von Riibers Tafel hätte man demnach absolute Fehler von — 0,13, — 0,16 und — 0,25 $\frac{0}{0}$ begangen; bei Benutzung von Elion's noch etwas grössere. Keine der Tafeln vermag also zu Ergebnissen zu führen, die den wahren Extraktgehalten so nahe liegen, wie die nach Windisch erhaltenen, und sonach muss Windisch's Extrakttafel, als die best geeignete, zum alleinigen Gebrauch bei der Bieranalyse nachdrücklich empfohlen werden.

Damit ist aber noch nicht gesagt, dass ihr auch bei der Analyse von Würzen diese bevorzugte Stellung einzuräumen sei. Im Gegenteil, bereits eine oberflächliche Betrachtung lässt erkennen, dass bei Würzen der — bei Bier noch geringe — positive Fehler der Tafel von Windisch merklich nach oben anwachsen muss. Einerseits ist die Maltose, deren Gegenwart zu Fehlern mit positiven Vorzeichen führt, nicht nur absolut, sondern vor allem auch relativ in viel grösserer Menge in der Würze vorhanden als im Bier. Und zum anderen ist die Würze in der Regel ärmer an Milchsäure als das Bier, und sie ist immer frei von den Gärungsprodukten Bernsteinsäure und Glycerin, also alles in allem ärmer an Stoffen, die durch die Rohrzuckertafel zu niedrig bewertet werden und deshalb geeignet sind, die Fehler positiven Vorzeichens teilweise auszugleichen. Diese qualitativen Erwägungen finden ihre volle Bestätigung

in der folgenden quantitativen Schätzung, die sich auf eine 12-prozentige Würze bezieht, die in ihrer Zusammensetzung den von E. Prior¹⁾ angegebenen Durchschnittswerten entspricht. Die Berechnung der durch die einzelnen Bestandteile bedingten Fehler gründet sich auf dieselben oben wiedergegebenen Ermittlungen, die für Tafel 6 benutzt wurden; für Invertzucker — der hier neu hinzukommt — benutzen wir den in unserer früheren Arbeit angegebenen Fehlerwert von $+0,6\%$.

Tafel 7: Diskussion einer Würzeanalyse.

	Zusammen- setzung.	Durch Anwendung der Tafel von Windisch bedingter Fehler	
		Prozenti- scher Fehler	Absoluter Fehler. Gewichts- prozent
Milchsäure	0,1	— 40	— 0,04
Mineralstoffe	0,25	+ 70	+ 0,18
Rohrzucker	0,5	0	0
Invertzucker	0,7	+ 0,6	0
Maltose	7,2	+ 1,5	+ 0,11
Dextrin	2,6	+ 4	+ 0,10
Stickstoffsubstanz	0,6	— 20	— 0,12
Algebraische Summe der Fehler .			+ 0,23

Die Rohrzuckertafel lässt also — wie die vorstehende Berechnung lehrt — für den Extraktgehalt der Würze einen merklich zu hohen Betrag finden, und dieses Ergebnis darf, bei den relativ geringen Schwankungen in der Zusammensetzung der Würzetrockensubstanz, verallgemeinert und von der hier der Diskussion unterzogenen Würze auf alle Würzen ausgedehnt werden. Sind aber bereits die Werte der Tafel von Windisch zu hoch, so gilt dies erst recht für die noch höheren Ergebnisse, welche die Ostermann'sche Tafel finden lässt. Diese ist folglich für die Würzeanalyse ebensowenig geeignet wie — nach unseren weiter oben gegebenen Darlegungen — für die Bieranalyse, und damit bestätigen die angestellten Erwägungen zugleich indirekt den von C. N. Riiber²⁾ auf Grund von Versuchen gezogenen

¹⁾ Chemie u. Physiologie des Malzes und des Bieres, S. 307 (1896).

²⁾ Zeitschrift f. das gesamte Brauwesen N. F. 13, 103 (1890); 14, 553 (1891).

Schluss, dass es Schultze nicht gelungen sei, bei Anstellung jener Fundamentalbestimmungen, auf die sich Ostermann stützte, vollständig wasserfreie Würzetrockensubstanz zur Wägung zu bringen.

Ergeben aber die Tafeln von Ostermann und von Windisch zu hohe Extraktwerte, so gewinnt eine der beiden übrigen Aussicht, als geeignete Extrakttafel für Würzeanalysen Geltung zu erhalten. Für eine Würze, wie die in Tafel 7 näherer Betrachtung unterzogene, würde die Tafel von Riiber 0,35 ‰, diejenige von Elion 0,41 ‰ Extrakt weniger anzeigen als die von Windisch. Diese Tafeln würden demnach absolute Fehler von — 0,12 ‰, beziehungsweise — 0,18 ‰ bedingen, also etwas zu niedrige Extraktgehalte finden lassen.

Die eben auseinandergesetzten Unterschiede zwischen den Ergebnissen der 4 Extrakttafeln würden — nur proportional verschoben — bei geringer- und bei höherprozentigen Würzen in gleicher Weise wiederkehren, wie bei der hier der Betrachtung unterzogenen 12-prozentigen. Immer wird also Riibers Tafel zwar etwas zu kleine, aber doch die der Wahrheit am nächsten liegenden Werte finden lassen; bei der Analyse von Würzen kann also sie allein berechtigter Weise angewendet werden. In gleichem Sinne muss man fordern, dass sie auch bei der Bestimmung der Extraktausbeute des Malzes — sei es nach der Proportionalitätsmethode, sei es nach der Methode der zwei Filtrate — ausschliesslich herangezogen werde.

Sind nach unserer Auffassung, oder vielmehr nach den Ergebnissen unserer rechnerischen Erwägungen, die Extraktwerte nach Elion sicher als zu niedrig anzusehen, so steht auch das in Übereinstimmung mit den Schlüssen, die C. N. Riiber¹⁾ auf seine Versuche aufbaute, indem er feststellte, dass Elion bei der von ihm gewählten Methode der Würzetrockensubstanzbestimmung infolge von Zersetzungserscheinungen zu niedrige Werte erhalten habe.

Wenn schliesslich diese Arbeit in dem Vorschlage gipfelt, für Würze- und Malzeanalysen eine andere Extrakttafel zu benutzen, wie für Bieranalysen, so ist eine derartige Differenzierung, wenigstens prinzipiell, bereits auch von anderer Seite, zum Beispiel von H. van Laer²⁾ in Anregung gebracht worden. Und andererseits hat es der Tafel von

[Fortsetzung S. 658.]

1) Zeitschrift f. das gesamte Brauwesen N. F. 14, 557 (1891).

2) Bulletin pratique du Brasseur 1905, S. 1497; durch Zeitschrift für Untersuchung d. Nahrungs- und Genussmittel 13, 209 (1907).

Tafel 8.

Extrakttafel nach C. N. Riiber. (Gewichtsprozent.)

$d_{130/150}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,00	0,00	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,49	1,74	1,99	2,24	02	05	07	10	12	15	17	20	22
1,01	2,48	2,73	2,97	3,22	3,46	3,70	3,95	4,19	4,43	4,68	02	05	07	10	12	15	17	20	22
1,02	4,92	5,16	5,40	5,64	5,88	6,12	6,36	6,60	6,84	7,07	02	05	07	10	12	14	17	19	22
1,03	7,31	7,55	7,78	8,02	8,26	8,49	8,73	8,96	9,20	9,43	02	05	07	09	12	14	17	19	21
1,04	9,67	9,90	10,13	10,36	10,60	10,83	11,06	11,29	11,52	11,75	02	05	07	09	12	14	16	18	21
1,05	11,98	12,21	12,44	12,67	12,89	13,12	13,35	13,58	13,80	14,03	02	05	07	09	11	14	16	18	21
1,06	14,26	14,48	14,71	14,93	15,16	15,38	15,61	15,83	16,06	16,28	02	04	07	09	11	13	16	18	20
1,07	16,50	16,72	16,95	17,17	17,39	17,61	17,83	18,05	18,27	18,49	02	04	07	09	11	13	15	18	20
1,08	18,71	18,93	19,15	19,37	19,59	19,80	—	—	—	—	02	04	07	09	11	13	15	17	20

Riiber auch schon vor uns an grundsätzlicher Anerkennung nicht gefehlt; so ist sie unter anderem von E. Prior¹⁾ in seiner Eigenschaft als Referent der freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie »als die zur Zeit einzige, welche wissenschaftlichen Anforderungen Genüge leistet« bezeichnet worden.

Die Einführung von Riiber's Tafel in die Würze- und Malzanalyse, für die wir im vorstehenden gute Gründe glauben beigebracht zu haben, hoffen wir schliesslich auch noch dadurch zu fördern, dass wir sie auf der vorangehenden Seite nochmals in einer besonders übersichtlichen Form zum Abdruck bringen, in einer Form, in der sie, statt der $4\frac{1}{2}$ Seiten zwölfspaltigen Druckes, den ihre erste Wiedergabe in dieser Zeitschrift²⁾ erforderte, ohne Kürzung nur eine einzige Seite beansprucht. Das war dadurch möglich, dass wir ihr in Tafel 8 die bekannte Anordnung der Logarithmentafeln gaben.

Der Gebrauch dieser Tafel ist vollkommen analog dem der Logarithmentafeln. Man entnimmt dem in grösserer Schrift gesetzten Teil der Tafel ohne weiteres den Extraktwert, der dem zugehörigen spezifischen Gewicht bis zur dritten Dezimale entspricht, alsdann sucht man den der vierten Dezimale entsprechenden Ergänzungswert in dem kleiner gesetzten Teil der Tafel auf und addiert ihn zu den hinter dem Komma stehenden Stellen des ersten Wertes. Beispielsweise ergibt sich so, dass zu dem spezifischen Gewicht $d_{15^0,15^0} = 1,0447$ ein Extraktgehalt von $10,60 + 0,16 = 10,76$ Gewichtsprozent gehört.

Das Ergebnis der vorliegenden Erwägungen lässt sich in dem Satz zusammenfassen, dass bei der densimetrischen Extraktbestimmung im Bier die Tafel von Windisch, bei der Ermittlung des Extraktgehaltes von Würze und der Extraktausbeute von Malz hingegen die Tafel von Riiber die besten Dienste leistet. Dementsprechend ist nicht nur die ausschliessliche Verwendung dieser Tafeln im analytischen Laboratorium, sondern auch die Einführung von Prozentaräometern, deren Angaben der Riiber'schen Tafel entsprechen, für die Betriebskontrolle im Braugewerbe anzustreben.

1) Vereinbarungen betreffs der Untersuchung und Beurteilung des Bieres S. 6 (1898).

2) Vergl. diese Zeitschrift **37**, 393.