

Das Triphenylmethyl ist daher heute als das einfachste Beispiel einer großen Klasse von Verbindungen, der Triarylmethylverbindungen, erkannt worden. Die drei aromatischen Gruppen, welche mit dem zentralen Kohlenstoffatom verbunden sind, können übrigens große Verschiedenheiten unter sich aufweisen. So hat man Nitrophenyl, Hydroxy-, Methoxy-, Naphthyl- usw. Gruppen eingeführt, und kürzlich ist es *Gomberg* auch gelungen, eine der drei aromatischen Gruppen durch die nicht der aromatischen Reihe angehörige Thienylgruppe C_4H_3S zu ersetzen. Bisher kennt man freie Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff in folgenden Verbindungsklassen: in der Xanthon- und Thioxanthonreihe (*Gomberg* und *Cone*), in der Antrachinonreihe (*Liebermann*), in der Indenreihe (*Kohler*), in der Indigoreihe (*Kalb*) und in der Acridinreihe (*Cone* usw.). Jedenfalls dürfte der fast ein Jahrhundert lang dauernde Streit über die Existenzmöglichkeit der freien organischen Radikale jetzt definitiv erledigt sein, obwohl es natürlich schon jetzt völlig ausgeschlossen erscheint, alle Konsequenzen zu übersehen, welche die chemische Wissenschaft noch aus der Fortführung dieser Arbeiten ziehen können.

Die Wasserstoffionenkonzentration im Biere und bei dessen Bereitung.

Die Wasserstoffionen haben für die Brauerei eine große Wichtigkeit und *F. Emslander* hat mit dieser Arbeit ihren Einfluß auf den Brauprozess näher studiert.

H. Freundlich und *F. Emslander* hatten schon früher gezeigt, daß die Kolloide der Würze und des Bieres im elektrischen Stromgefälle nach der Kathode wandern, und dadurch wissen wir, daß in Würze und Bier eine positive elektrische Ladung vorhanden ist. Das ist auch der Grund, weshalb schon bald erkannt wurde, daß die Säure beim Biere und beim Brauprozess eine wichtige Rolle spielt. Die Säure ist es, welche die positive Ladung hervorruft, indem z. B. H_3PO_4 sich spaltet, in $H^+ + H^+ + H^+ + PO_4^{3-}$, wobei die Wasserstoffionen als Träger der positiven Ladung sich mit den Kolloiden verbinden und an diese dann ihre Ladung übertragen.

Bisher stellte man die vorhandene Säuremenge fast ausschließlich durch Titration fest, also durch eine Arbeitsmethode, welche nur die Menge der vorhandenen Säure, nicht aber ihre Aktivität oder, wie oben angedeutet wurde, ihre elektromotorische Kraft feststellt. Mit dieser Methode kann aber nicht bestimmt werden, ob freie Wasserstoffionen in Lösung sind oder erst solche entstehen, wenn ein gewisser Teil der Säure neutralisiert ist. Noch komplizierter wird die Titration, wenn die Lösung Kolloide, speziell Proteine enthält. Hier kann man die Beobachtung machen, daß der Neutralpunkt durch Farbumschlag des Indikators bereits erscheint, während nach einiger Zeit die Färbung wieder verschwindet, ein Wechselspiel, das sich oft längere Zeit hindurch fortsetzt. In nachstehendem zeigt *Emslander*, wie hier ein Einblick möglich gemacht werden kann. In einer Säurelösung

ist bekanntlich ein Teil der Komponenten im Ionenzustand enthalten, was durch Messung der Leitfähigkeit bestimmt werden kann. Wenn nun titriert wird, dann werden durch OH-Ionen der Lauge die H-Ionen der Säure beseitigt, dabei geht Ladung verloren, weshalb die Leitfähigkeit abnimmt. Wenn man z. B. Salzsäure titriert und gleichzeitig die Leitfähigkeit der Flüssigkeit ständig mißt, so erhält man folgende Kurve:

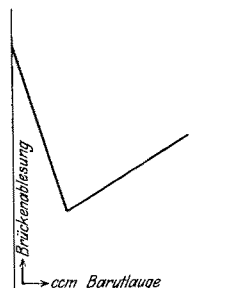


Fig. 1. Die Abszissen sind die ccm-Barytlauge, die Koordinaten die entsprechenden Leitfähigkeiten. Der Einfachheit halber sind an deren Stelle die Brückenablesungen eingesetzt.

Man sieht so, wie durch Laugenzusatz die Leitfähigkeiten immer mehr abnehmen. Sobald der Neutralpunkt erreicht ist, wird durch weiteren Laugenzusatz die Leitfähigkeit wieder ansteigen, da nunmehr die OH-Ionen frei dissoziiert sind und nicht mehr zur Neutralisation der H-Ionen verwendet werden. Auf diese Weise kann man den Neutralpunkt einer reinen starken Säure sehr genau festlegen. Nicht so leicht ist es, wenn Kolloide oder schwache Säuren vorhanden sind, wie es bei Würze und Bier der Fall ist.

Emslander hat die während des Maischprozesses auftretenden Würzen, die gehopfte Würze nach dem Kochen, und das Bier selbst titriert unter gleichzeitiger Bestimmung der Leitfähigkeit. *Emslander* gibt nun die betreffenden Kurvenbilder, welche erheblich von dem der reinen Säurekurve abweichen. Statt eines gleichmäßigen Fallens und des scharfen Knickes im Neutralpunkt nehmen diese Kurven nachstehenden Verlauf. Die Kurven steigen zuerst etwas an, fallen dann allmählich, um wieder etwas sanft anzusteigen. Die Gründe hierfür sind folgende: In Würze und Bier sind größtenteils Phosphate und Milchsäure, also Elektrolyte von geringer Dissoziation. Sie leiten schlecht, weil sie wenig freie Ionen abspalten. Durch Zusatz von $Ba(OH)_2$ entsteht das stärker dissoziierte Bariumsalz, d. h. die Leitfähigkeit nimmt zu, weshalb auch im Anfang der Messung ein Anstieg der Kurve gefunden wird. Zur Erklärung des Verlaufes der Kurven hat nun *Emslander* einige Titrationskurven von wechselnden Mischungen aus primärem und sekundärem Kaliumphosphat hergestellt. Aus dem Vergleich dieser Kurven mit den früheren geht deutlich hervor, daß beim Brauprozess eine ständige Umwandlung der sekundären Phosphate in primäre vor sich geht, also eine Verschiebung nach der sauren Seite hin stattfindet, was auch durch Messung der H-Konzentrationen später bestätigt wurde.

Die im Anfang der Titration von Würze und Bier zur Koagulation kommenden Kolloide sind nach dem Erachten *Emslanders* die Träger der Vollmundigkeit, denn auch auf der Zunge tritt durch die Alkaleszenz des Speichels ein momentanes Fällungsstadium beim

Trinken auf, und die zur Koagulation disponierten Kolloide reagieren auf die Gefühlsnerven als etwas Kompaktes, „Volles“. Zudem ist dieser Kurvenanstieg besonders bei den vollmundigen bayerischen und auch bei Pilsener Bieren zu beobachten, während bei den „weinig“ hellen, besonders amerikanischen Bieren das Bild anfänglich analog einer starken Säurelösung sich zeigt.

Wenn man den Einfluß der Säure in physiologischen Prozessen nicht mehr absprechen kann, sagt *Emslander*, so muß gleichzeitig zugegeben werden, daß nicht alle Säuren gleichartig wirken, daß der Dissoziationsgrad eine erhebliche Rolle spielt, daß nur die „aktuellen“ H-Ionen in erster Linie wirken, während die „potentiellen“ in Reserve bleiben und daß das Titrationsverfahren unter Indikatorenbenutzung nur die Summe der in der Säure gelegenen Energien mißt, während die einzelnen Summanden den Ausschlag geben. Es ist also zwischen *Titrationssäure* und *Ionenazidität* zu unterscheiden. Auch kann durch die Titration nicht festgestellt werden, welche Rolle das Ionenbindungsvermögen der Eiweißkörper spielt. *V. Griepmayer* (1878) hat schon auf die Bindung von Säure an Extraktbestandteile des Bieres hingewiesen und eine Relation zwischen beiden aufgestellt. Z. B. ein Bier habe 6,4 % Extrakt und 0,23 % Milchsäure, so ist die Relation $6,4 : 0,23 = 100 : x$; $x = 3,593$. Damit wurde erkannt, daß nicht die Säure für sich den Geschmack des Bieres bestimmt, sondern im Abhängigkeitsverhältnis vom Extrakt. Gesichert wird die Tatsache, daß Eiweißstoffe zu binden vermögen, durch eine Arbeit von *Sjöquist*. Es wird dort gezeigt, daß die Leitfähigkeit einer Säure vermindert wird, wenn Eiweiß zugesetzt wurde, u. zw. um so mehr, je größere Eiweißmengen zugesetzt wurden. Der Neutralisationspunkt ist aber nicht, wie z. B. bei der Neutralisation von HCl mit KOH, ein scharfes Knie, sondern er beschreibt einen Bogen. Exakter noch wurde die Säurebindung durch Eiweißkörper von *Bugarsky* und *Liebermann* auf elektrometrischem Wege nachgewiesen, indem sie die Bestimmung der Ionen mittels Gasketten vornahmen.

Emslander hat die elektrometrische Meßmethode den Bedürfnissen der Praxis angepaßt und eine Zusammenstellung der Apparatur getroffen, wodurch ein rasches Arbeiten ermöglicht wird. Im Prinzip beruht die elektrometrische Meßmethode darauf, daß eine mit Platinmohr überzogene Platinelektrode mit Wasserstoff beladen und dann in die Flüssigkeit getaucht wird, deren Konzentration an H-Ionen bestimmt werden soll. An der Platinelektrode sind die H-Ionen in höchster Konzentration, entsprechend auch die elektrische Ladung. In der Flüssigkeit sind die H-Ionen in weit geringerer Anzahl und daher ist auch die Ladung entsprechend niedriger. Es wird also ein Stromgefälle von der Platinoberfläche nach der Flüssigkeit hin eintreten, das gemessen werden kann und aus dem sich dann die H-Ionenkonzentration der Flüssigkeit berechnen läßt. Je größer das gemessene Potential ist, um so geringer ist die Konzentration der H-Ionen. Die von *Emslander* zusammengestellte Apparatur besteht aus 1. Gaselektrode, bestehend aus einem Zylinderglas und durchbohrtem Stopfen für Zuleitung von Wasserstoff und Ableitung, zur Aufnahme des Thermometers, des Zwischengefäßes, der Platinelektrode und einer Röhre zum Einführen von Titerflüssigkeiten usw., das Zwischengefäß, welches zur Aufnahme der 3,5 n. für die Zwecke der Praxis konzentrierten Chlorkaliumlösung dient, besitzt unten ein

kleines Loch und wird an dieser Stelle in Kollodiumlösung getaucht, wodurch ein Häutchen erzeugt wird, welches als Membranverschluß dient; 2. Kalomелеlektrode; 3. Normalelement (1,0187 Volt); 4. Wippe zur Einschaltung der Gaselektrode einerseits und des Weston-Normalelementes andererseits; 5. Galvanometer; 6. Akkumulator; 7. Meßbrücke; 8. Doppelschalter zur momentanen Aus- und Einschaltung der beiden Stromkreise. Beim Meßvorgang wird die Gaselektrode zuerst mit der zu messenden Flüssigkeit, Würze oder Bier gefüllt, dann Wasserstoff durchgeleitet. Beim Niederdrücken des Doppelschalters schlägt das Galvanometer aus. Nun wird an der Brücke so lange kompensiert, bis es sich auf 0 einstellt. Die gefundene Zahl GE wird notiert. Dann wird durch Umlagen der Wippe das Normalelement eingeschaltet und auch dieses auf 0 kompensiert. Die gefundene Zahl A, welche die EMK des Akkumulators darstellt, ebenfalls notiert. Es ist dann die EMK der zu messenden Flüssigkeit

$$EMK = \frac{GE \times 1,0187}{A}$$

Aus der EMK wird nach *Sørensen* die H-Ionenkonzentration pH in folgender Weise gefunden:

$$pH = \frac{EMK - 0,3377}{0,0577}$$

bei 18° C., wobei die Zahlen 0,3377 und 0,0577 speziell für 18° C. gelten. pH ist der Ionenexponent.

Der folgende Teil der Arbeit *Emslanders* gibt Versuche resp. deren Ergebnisse wieder, welche den Wert der Bestimmung der H-Ionenkonzentrationen nachweisen.

Wasser. Das Resultat der zahlreichen mit 0,1 n Schwefelsäure durchgeführten Titrationen und Leitfähigkeitsbestimmungen des Wassers aus der eigenen Brauerei *Emslanders* in *Regensburg* als Rohwasser, abgekochtes Wasser, sowie dieser beiden, wenn vor der Titration denselben auf 100 ccm 3 ccm 0,1 n Schwefelsäure zugegeben wurden einerseits sowie andererseits die Titration unter gleichzeitiger Leitfähigkeitbestimmung von Rohwasser und abgekochtem Wasser mit $\frac{1}{20}$ n primärem Kaliumphosphat, welches deshalb zur Titration gewählt wurde, weil es die Hauptrolle bei den enzymatischen Prozessen der Brauerei spielt, war folgendes: dem Kalk des Wassers wohnt eine enorme neutralisierende Kraft inne. Durch ihn wird viel wertvolles Phosphat der Würze entzogen. In ähnlichem Sinne wirkt auch der Kalk auf die Milchsäure in der Würze. Wenn daher ein hartes Wasser im Brauprozess vielfach als recht ungeeignet empfunden wird, so findet hiermit die alte praktische Gepflogenheit, wenigstens einen Teil des Brauwassers abzukochen und den Kalk aus dem Wasser durch Absitzenlassen zu entfernen, eine Begründung.

Der Einfluß des Wassers auf die Malzmäische in bezug auf H-Ionenkonzentrationen ist folgender: Maischgut mit Rohwasser gab noch ziemlich alkalische Reaktion, die Maische mit abgekochtem Wasser war 3,4-mal saurer und in bezug auf H-Ionenkonzentration fast jener gleich mit destilliertem Wasser. Versuche ergaben, daß auch Ausbeute, Menge von Maltose und Protein von der H-Ionenkonzentration vor allem abhängig sind, daß die H-Ionen genau wie die Temperatur als Lösungsfaktor vor allem in Betracht kommen. Die aus den Würzen dieser drei Maischen gewonnenen Biere besaßen Eiweißmengen, welche zu dem Schluß berechtigten, daß die Stabilität des Eiweißes, also die

Haltbarkeit des Bieres mit der Menge der H-Ionen proportional steigt.

Emslander konnte auch beobachten, daß die Zusammensetzung des Wassers ständigen Schwankungen unterworfen ist. Zu derartigen Beobachtungen ist die Messung der Leitfähigkeit geeignet. Er befestigte zwei Kohlenstifte als Elektroden mittels Gummistopfen in die Wasserleitung und konnte jederzeit und fast momentan Änderungen des Wassers an der Brücke ablesen. Wenn Änderungen in der Leitfähigkeit gefunden werden, so kann man zu der für die Brauerei wichtigen Bestimmung der H-Ionenkonzentration schreiten. Unterschiede in den Leitfähigkeiten zeigen immer auf innere Veränderungen der Wässer hin und eine genaue chemische Untersuchung kann dann Aufschluß geben.

Malz. *Emslander* versuchte die H-Ionenkonzentration einiger Gersten resp. der daraus gewonnenen Malze im Zusammenhange mit deren sonstiger Beschaffenheit zu bringen. Er fand, daß die Summe der Proteine und Spelzen proportional der H-Konzentration ist. Ferner fand er, daß die titrierte Säure in keinem Bezug zu letzterer steht. Dagegen stellte er fest, daß die H-Ionenkonzentration der Gerste und der Geschmack des Bieres insofern voneinander abhängen, als die höchsten H-Konzentrationen bei Gerste wie Malz den besten Geschmack ergaben, während auch hier die titrierte Säure als einflußlos gefunden wurde. Große Unterschiede in den H-Konzentrationen zeigten allerdings weder die Gersten noch die Malze.

Ferner konnte *Emslander* konstatieren, daß Gerste an der Kathode rascher wuchs als an der Anode. Da die Messung der H-Konzentrationen am $-$ Pol $pH = 3,83$, am $+$ Pol $pH = 9,61$ ergab, so ist damit bestätigt, daß auch *Quellung und Wachstum durch H-Ionen gefördert werden.*

Brauprozess. Aus den Untersuchungen geht hervor, daß die H-Konzentration nach dem Zubrühen, d. i. die Zugabe der doppelten Menge heißen Wassers zur aus Malzschrot und kaltem Wasser hergestellten Maische, gleichgeblieben ist. Das ist ein Hinweis, daß hier „Puffer“, darunter versteht man nach *Fernbach* und *Hübert* Bestandteile des Wassers, welche die H-Ionen (der Maische) sofort wegfangen, das Gleichgewicht bestehen machten. Die weitere, während des Maischprozesses erfolgende Zunahme der H-Ionen beruht einmal in dem enzymatischen Abbau der Eiweißstoffe, wobei deren Adsorptionsvermögen abnimmt, dann aber auch in dem Kochen der Maischen, wodurch neben anderem Kalk gefällt wird, so zwar, daß dadurch seine regulatorische Wirksamkeit zerstört wird. Ganz besonders muß auffallen, daß nach dem Kochen der erhaltenen Würze mit Hopfen die H-Ionenkonzentration nicht mehr erheblich gestiegen ist, denn nach den Erfahrungen *Emslanders* wird bei allen Koagulationen in der Brauerei die H-Ionenkonzentration vermehrt, auch wird durch den zugesetzten Hopfen der Würze eine erhebliche Säuremenge neuerdings zugeführt. Es kann obige Erscheinung nur dahin erklärt werden, daß von den Eiweißkörpern und eventuell auch Hopfenharzen größere Mengen von Säure gebunden werden.

Das Bier. *K. Lindtner* hatte schon im Jahre 1876 den Ausspruch getan, daß ein gewisser Säuregehalt im Biere geboten ist, nicht nur, wenn es munden soll, sondern auch wegen dessen Haltbarkeit. Seitdem wurde vielfach der Einfluß der Säure nach dieser Richtung hin untersucht, eine Gesetzmäßigkeit aber nicht gefunden. *Emslander* hat nun die H-Konzentration

verschiedener Biere untersucht. Er fand, je größere Ansprüche an die Haltbarkeit des Bieres, besonders für überseeischen Export, gestellt werden, um so mehr trachtet die Fabrikation „empirisch“ bisher die H-Konzentration zu erhöhen. Überhaupt erblickt *Emslander* in der Bestimmung der H-Konzentration ein Mittel, um rasch und sicher in das Innere eines Bieres zu schauen.

Was den Einfluß der H-Konzentration auf den Geschmack betrifft, so ist er am besten, wenn dieselbe am höchsten ist. Allerdings spielen bei der Geschmacksbeeinflussung noch andere Faktoren eine Rolle. Man muß hier berücksichtigen, daß nach *W. Pauli* der Quellungszustand der Proteine durch H-Ionen bedingt ist, so daß also die Vollmundigkeit eines Bieres von dessen elektrischer Leitfähigkeit abhängt.

Endlich sei erwähnt, daß alle untersuchten Biere wie Wasser vorher bei 50°C . entkohlensäuert wurden, denn sonst ist es selbst nach vielen Stunden nicht möglich, Konstanz in der Messung zu erzielen, denn die entweichende Kohlensäure ändert fortwährend das Potential. (*Kolloid-Zeitschrift*, Bd. XIII, 1913, S. 156.)

Weynurm, Brünn.

Besprechungen.

Die Kultur der Gegenwart, herausgegeben von *Paul Hinneberg*. Teil III, Abt. 1: *Die mathematischen Wissenschaften*, unter Leitung von *F. Klein*. Zweite Lieferung: *A. Voß*, *Die Beziehungen der Mathematik zur Kultur der Gegenwart*. 49 S. — *H. E. Timerding*, *Die Verbreitung mathematischen Wissens und mathematischer Auffassung*. 112 S. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1914. Preis geh. M. 6,—.

Über Programm und Disposition des mathematischen Bandes der großen Teubnerschen Enzyklopädie durfte der Unterzeichnete bereits bei Besprechung der ersten Lieferung hier referieren (I. Jahrg., S. 604). Die jetzt erschienene zweite Lieferung bringt zunächst eine verhältnismäßig kurze, aber inhaltsreiche Abhandlung von *A. Voß*, die im Hinblick auf das Thema des ganzen enzyklopädischen Unternehmens — „Kultur der Gegenwart“ — als das Hauptgeschoß dieses mathematischen Gebäudeteils anzusehen ist. Nach einer Einleitung, die die Stellung der Mathematik in der öffentlichen Meinung, die mancherlei falschen Vorstellungen von Wesen und Wert dieser unpopulärsten aller Wissenschaften bespricht, werden die Hauptphasen der geschichtlichen Mathematikentwicklung und damit zugleich Aufgaben und Errungenschaften ihrer wichtigsten Untergebiete geschildert, werden dann weiter insbesondere ihre vielfachen Beziehungen zu Physik, Technik und Chemie, zu Statistik und Nationalökonomie, auch die zu Biologie und Medizin, skizziert, während sodann den Beziehungen zwischen Mathematik und der Wissenschaft der Wissenschaften, der Philosophie, ein ausführlicherer, im wesentlichen historisch gegliederter Exkurs gewidmet wird. Ein Schlußwort über den pädagogischen und objektiv-wissenschaftlichen Wert der mathematischen Wissenschaft schließt im wesentlichen die Arbeit ab, in der die Früchte eines reichen, kritisch verarbeiteten und doch nicht im Gewande der Fachgelehrsamkeit auftretenden Wissens, das auch alle die mannigfachen Beziehungen zu anderen Wissenschaftsgebieten einschließt, dem Leser gereicht werden, und zwar gereicht werden in einer höchst ge-