Pareys Bücherei für chemische Technologie

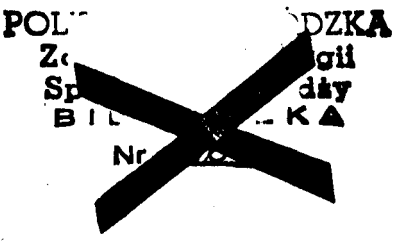
Herausgegeben von Prof. Dr. F. Hayduck in Berlin

Vierter Band

F. Schönfeld

Brauerei und Mälzerei

Band I


POL
DZKA
Z
ail
Sp
dły
B I L
K
Nr

663.4

Handbuch der Brauerei und Mälzerei

Von

Dr. F. Schönfeld,

Professor, Abt.-Vorsteher und Leiter der Versuchs- und Lehrbrauerei am Institut für Gärungsgewerbe in Berlin

Erster Band:

Roh- und Grundstoffe und ihre Wandlungen bei der Malz- und Bierbereitung



Mit 51 Textabbildungen

BERLIN

VERLAGSBUCHHANDLUNG PAUL PAREY

Verlag für Landwirtschaft, Gartenbau und Forstwesen

SW 11, Hedemannstraße 28 u. 29

1930



ALLE RECHTE,
AUCH DAS DER ÜBERSETZUNG, VORBEHALTEN
PRINTED IN GERMANY

DRUCK VON JULIUS BELTZ IN LANGENSALZA

Vorwort.

Der vorliegende Band bildet den ersten Teil des Handbuches der Brauerei und Mälzerei, in dem ich die wissenschaftlichen und praktischen Erkenntnisse aus meiner fast vierzigjährigen Arbeit an der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei niederlege.

Der zu bearbeitende Stoff war außerordentlich umfangreich, nicht nur, weil die Ergebnisse der brauwissenschaftlichen Forschung in den letzten fünfzig Jahren in beständig steigendem Maße gewachsen sind, sondern ganz besonders im Hinblick auf den gewaltigen Aufschwung, den die Brauindustrie in der technologischen Fundierung ihrer Betriebe während der genannten Zeit genommen hat. Aus dem reichhaltigen und weit verstreuten Stoff das Wesentliche und dieses in knapper Form zur Darstellung zu bringen, habe ich als einen bedeutsamen Teil meiner Aufgabe angesehen. Reine und angewandte Wissenschaft sind aber oft ganz verschiedene Dinge, wie jeder bestätigen wird, der durch seinen Beruf gezwungen ist, wissenschaftliche Ergebnisse auf praktische Verwendbarkeit zu prüfen. Wissenschaft bedeutet Freiheit, Technik dagegen Gebundenheit. Dem Brauer das wissenschaftliche Rüstzeug zu geben, um die Erkenntnisse der freien Forschung in den festgefügten Rahmen technischer Möglichkeiten und Notwendigkeiten einzuspannen, ist die Aufgabe der Brauereihochschulen und -Lehranstalten.

Von diesen Gedanken habe ich mich bei der Bearbeitung des ersten Bandes meines Handbuches leiten lassen und werde ihnen auch bei der Gestaltung des zweiten Bandes folgen.

Die Richtschnur für das Werk gab mir hauptsächlich der Aufbau meiner Vorlesungen. Aus meinen praktischen Erfahrungen als Leiter der Versuchs- und Lehrbrauerei und ihres Betriebslaboratoriums, dem Zusammenarbeiten und dem Meinungsaustausch mit zahlreichen bewährten Männern der Praxis glaube ich auch das Recht herleiten zu können, ja selbst verpflichtet zu sein, zu den einzelnen wissenschaftlichen und technischen Fragen Stellung zu nehmen, wobei ich ernstlich bemüht war, sachlich kritisch zu bleiben. Durch zahlreiche Quellenangaben ist es auch den Lesern ermöglicht, die von mir benutzte Literatur in eingehenderer Weise zu verfolgen.

So ist denn der vorliegende Teil, bei dessen Bearbeitung mir die Mithilfe meiner Frau Toni geb. Unger sehr wertvoll war, gleichzeitig als ein Nachschlage- und Lehrbuch gedacht. Eine aufrichtige Freude würde es mir sein, wenn die Brauer in allen Stadien ihrer Entwicklung und damit die Brauindustrie, im besonderen die deutsche Brauindustrie, aus meiner Arbeit einigen Nutzen ziehen.

April 1930.

Franz Schönfeld.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung: Bier und Braukunst im Leben der Völker 1

Kapitel I.

Gerste.

I. Gerstenbau einschließlich Drusch 14
A. Feldbau
1. Klimatische Verhältnisse, Anbaugebiete und Bodenbeschaffenheit 14
2. Das Gerstenfeld (Düngung, Bestellung und Ernte) 18
B. Feldkrankheiten 21
C. Drusch 22

II. Einlagerung der Gerste 24
A. Physiologische und biologische Vorgänge . 24
B. Künstliche Trocknung 26
1. Trocknung auf Darren 27
2. Lüftungs- und Raumtrocknung (Trommel-, Mulden-, Band-, Kasten- und Vakuum-Trockner) 27
C. Lagerungseinrichtungen 31
1. Böden 31
2. Silos 32
D. Förderanlagen (Druckluft, Saugluft, Becherwerk, Schüttelrinne, Band, Schnecke) 37
E. Lagerschädlinge 39
1. Kornkäfer 39
2. Kornmotte 40
F. Schädlingsbekämpfung (Bodendesinfektion, Ausputzen, Darren usw.) 41

III. Gerstenarten 44
a) Zweizeilige Gersten (Chevalier-, Land-, Imperialgersten) . . . 44
b) Vierzeilige bzw. sechszeilige Gersten 50

IV. Beurteilung als Brauware 52
A. Subjektive Beurteilung (Farbe, Glanz, Geruch, Spelzenbeschaffenheit, Gleichmäßigkeit, Verunreinigung und Auswuchs, Milde bzw. Glasigkeit) 52
B. Objektive Beurteilung (Hektolitergewicht, Tausendkorngewicht, Eiweißgehalt, Keimfähigkeit, Wassergehalt) . . . 58

V. Bonitierung 68
a) Entwicklung des Bonitierungsbegriffes 68
b) Das jetzige Verfahren: Schwere, Gleichmäßigkeit, Eiweißgehalt, Spelzenfeinheit, Farbe 71

VI. Standardisierung 74

Seite

Kapitel II.

I. **Weizen** (braune und gelbe Weizen, leuchtende Farbe, Eiweißgehalt, Milde bzw. Glasigkeit, Korngröße, Bonitierung) 77
II. **Mais** (Entölung, chemische Zusammensetzung) 83
III. **Reis** 84
IV. **Rohrzucker** (Rohzucker, Raffinade-Zucker, die Verwendung in der Brauerei) 86
V. **Stärkezucker** (Herstellung, Handelsmarken, chemische Zusammensetzung; Stärkesyrup; die Verwendung in der Brauerei) 89
VI. **Invertzucker** (Herstellung, die Verwendung in der Brauerei; Invertfarbzucker) 94
VII. **Kulör** (Herstellung, chemische Zusammensetzung) 97
VIII. **Farbebier** 98

Kapitel III.

Hopfen.

I. **Hopfenbau, einschließlich Einlagerung des Hopfens** 101
A. Anbaugebiete 101
B. Sorten 104
C. Der Hopfengarten 105
D. Gartenschädlinge:
1. tierische Schädlinge (rote Spinnmilbe, Hopfenblattlaus, Zikaden, Erdflöhe, Raupen usw.) 107
2. pflanzliche Schädlinge: (Rußtau, Meltau) 109
E. Trocknung (Lufttrocknung, Darrtrocknung, Schwefelung). 111
F. Packung und Lagerung (Packung in Ballen, Ballots, Büchsen; Kalträume) 113
II. **Morphologie des Hopfenzapfens:** (Bestandteile der Dolde; Drüsen) 116
III. **Bewertung des Hopfens** (Pflücke, Trockenheitszustand, Farbe, Zapfenwuchs, Lupulin, Aroma, Beschädigungen) 119
IV. **Bonitierungsverfahren** 124

Kapitel IV.

Statistik der Rohstoffe.

I. **Gerste** (Anbau, Einfuhr, Malzverbrauch, Biererzeugung) 126
II. **Hopfen** (Anbau, Einfuhr, Ausfuhr, Verbrauch) 128

Kapitel V.

Wasser.

I. **Die Wässer im allgemeinen** 133
A. Einteilung der Wässer nach dem Ursprung . 133
1. Meteorwässer 133
2. Grundwässer 134
3. Quellwässer (Mineralquellen) 135
4. Drainwässer 136
5. Flußwässer 137
6. Talsperrenwässer 138
7. Seewässer 138
8. Meerwässer 139

Seite

B. Aufbereitungsverfahren:
a) allgemeine Aufbereitung 139
1. Reinigung von Schwebestoffen (Fällung, Filtration) . . . 140
2. Enteisenen (Offene Anlagen, geschlossene Anlagen, chemische Mittel) 143
3. Entgasen 148
b) Sonderaufbereitung 149
1. Zu Mälzereizwecken: Kalk- und Laugenbehandlung . . 149
2. Zu Brauereizwecken 150
α) Enthärten 150
α/a) durch Erhitzen (offene Gefäße, Vorwärmer, Druckgefäße) 150
α/b) durch Zusätze:
Gips 152
Kalk: diskontinuierliches Verfahren 153
Kalk: kontinuierliches Verfahren (Dervaux—Reisert Nicolai, Halvor-Breda) 155
Säure 159
α/c) durch Elektroosmose 159
β) Entkeimen 161
β/a) durch Filtrieren (Sand-, Kerzenfiltration, Cumberland-, Berkefeld-, Seitzfilter) 161
β/b) Ozonverfahren 161
β/c) Chlorkalk-, Chlorgasverfahren 163
3. Zum Kesselspeisen 163
α) Kalksodaverfahren, diskontinuierliches; kontinuierliches (Reisert, Humboldt, Voran, Halvor-Breda) 164
β) Barytverfahren 166
γ) Permutitverfahren 166
δ) Entölungsverfahren 167
ε) Gegenstrom-Elektroverfahren (Elektrolytschutz) . . . 167

II. Die Wässer als Brauwässer 168
A. Die Anforderungen an Brauwässer 168
1. ältere Auffassung (Scharl, Paupie, Habich, Balling) 168
2. Die Brauwasserfrage in England (Moritz und Morris) 171
3. neuere Auffassung (Seyffert, Windisch) 173
B. Keilsche Statistik (Gruppierung der Wässer nach dem Verhältnis von Karbonat : Sulfat) 175
C. Brauwassertypen (Brunnenwässer) (Dortmund, Pilsen, Burton usw.) 177
D. Flußwässer 180
E. Die Bedeutung der Wassersalze 183
1. Karbonate 183
2. Sulfate 186
3. Chloride 191
F. Organische Substanz 192
1. Ursprung und Wechselbeziehung zur Brauchbarkeit des Wassers 192
2. Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure 195
G. Keimgehalt 197

Seite

Kapitel VI.

Der anatomische Bau des Gerstenkornes. 109

Kapitel VII.

Die chemischen Bestandteile des Gerstenkornes und ihre Wandlung bei der Malz- und Bierbereitung.

A. Die chemische Zusammensetzung des Gerstenkornes 201
B. Eiweißstoffe 202
I. Der chemische Begriff 202
II. Allgemeines Verhalten 205
III. Die einzelnen Eiweißstoffe 210
A. Einfache Proteine 210
1. Eigentliche Eiweißstoffe:
Albumine 210
Globuline 210
Gluteline 211
Prolamine 211
Phosphorproteine 211
Histone 211
Protamine 211
2. Albumoide 211
3. Abbauprodukte einfacher Proteine:
Albumosen, Peptone und Polypeptide 212
Aminosäuren: Glykokoll, Alanin, Valin, Leuzin, Isoleuzin, Norleuzin, Serin, Zystin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Oxyglutaminsäure, Lysin, Arginin, Phenylalanin, Tyrosin, Prolin, Oxyprolin, Tryptophan, Histidin 214
B. Zusammengesetzte Proteine (Proteide)
Glykoproteide 220
Nukleoproteide 219
Chromoproteide 221
IV. Allgemeiner enzymatischer Abbau 221
a) Durch Proteasen:
Tryptase 222
Pepsinase 223
Papayotin 225
Bromelin 225
b) Durch Peptidasen (Peptasen) 229
c) Durch Amidasen 231
d) Durch Nukleasen 231
V. Abbau der Stickstoffkörper in der Mälzerei 232
a) Die Stickstoffkörper in Gerste (und Weizen) 232
b) Die Wandlung der Stickstoffkörper beim Mälzen 234
c) Die Wandlung der Stickstoffkörper beim Darren und Lagern des Malzes 237
VI. Abbau der Stickstoffkörper im Sudhaus . . . 239
a) Die Wandlung der Stickstoffkörper beim Maischen 239
b) Die Wandlung der Stickstoffkörper beim Würzekochen . . 241
VII. Die Wandlung der Stickstoffkörper bei der Kühlung der Würze, Gärung und Lagerung . 243

Seite

VIII. Die Stickstoffkörper im Bier 247
IX. Zusammenfassung 249

C. Stärke 250
I. Beziehung zwischen Stärkegehalt und Brauwert der Braugerste 250
II. Bildung und Form der Stärke 252
III. Verhalten der Stärke:
Kleisterbildung, lösliche Stärke, Altern, Jodstärke, künstliche Stärke, Ester 253
IV. Der chemische Aufbau:
Amylose, Amylopektin, die Grundkörper der Stärke 262
V. Abbau der Stärke durch Diastase 269
a) Die Abbauprodukte:
ältere Auffassung; die gärungsphysiologische Methode als Mittel zur Kennzeichnung; neuere Auffassung 269
b) Die Diastase und ihr Verhalten 280
1. die Diastase eine einzige oder eine Doppelenzymgruppe . 280
2. die Reindarstellung der Diastase 285
c) Die Entstehung der Diastase 287
1. Epithelschicht 287
2. Die mengenmäßige Erzeugung 290
d) Die Wandlung der Stärke in der Mälzerei 294
1. die entstehenden Zucker 294
2. die Verluste beim Wachstum 299
e) Die Wandlung der Stärke im Sudhaus 301
Abhängigkeit der Maltosebildung von der Temperatur, der Zeit, vom ph, den Wassersalzen 301
VI. Abbau der Stärke durch
Amylase von Pilzen (*Aspergillus oryzae*, *Amylomyzes* u. a.) . . 309
durch Neutralsalze oder das Salz-Aminosäure-Peptonsystem, durch Säuren 309
VII. Glykogen 311
VIII. Inulin 311

D. Zellulose 312

E. Hemizellulose, Lignin und Pektin 314
Pentosane (Lichenin, Galaktan, Mannan) 314
Lignin 316
Pektin 316

F. Gerb- und Bitterstoffe 317
I. Gerbstoffe 317
II. Bitterstoffe 320

G. Fett 322
I. Das Fett in Gerste und Weizen 322
II. Fettbildung 323
III. Enzymatische Fettspaltung durch Lipasen 325
IV. Das Fett im Gang der Bierbereitung 327

H. Die Mineralbestandteile 329
I. Die Mineralbestandteile der Gerste 329

Seite
II. Die Mineralbestandteile des Malzes 331
III. Die Mineralbestandteile der Würze 333
a) Kalk, Magnesia und Phosphorsäure bei Verwendung verschiedener Wässer und Maischverfahren 333
b) Enzymatischer Phosphorsäureabbau 338
c) Umsetzungen zwischen Würze- und Wassersalzen (chemische Vorgänge) 339
d) Die Mineralbestandteile der Würze als Hefenahrung . . . 344
IV. Die Mineralbestandteile im Hefeorganismus 347
V. Die Mineralbestandteile im Bier 353
VI. Zusammenfassung 353

Kapitel VIII.

Die chemischen Bestandteile der Hopfendolde und ihre Wandlung bei der Bierbereitung.

A. Die chemische Zusammensetzung des Hopfenzapfens 356
B. Anorganische Bestandteile 357
C. Stickstoff 357
D. Säuren im allgemeinen 359
E. Gerbsäure (Gerbstoff) 360
1. Gerbstoff und Phlobaphen 360
2. Gerbstoff und Eiweiß 362
3. Gerbstoff und Würzefarbe 364
4. Gerbstoff im Bier 366
F. Hopfenharze und Bittersäuren 367
1. Die Harze und Bittersäuren nach Bungener und M. Hayduck 367
2. Die kristallisierten Bittersäuren (α und β) in späterer Forschung 372
3. Die Reinkörper und ihre Eigenschaften 382
α-Bittersäure (Humulon) 382
β-Bittersäure (Lupulon) 383
γ-Harz 383
4. Das Verhalten der Bittersäuren beim Hopfenkochen und Kühlen 384
5. Das Verhalten der Bittersäuren bei der Gärung und Lagerung . . 389
6. Die Bittersäuren in ihrer Bedeutung für Bitterung und Schaumhaltigkeit 391
7. Zusammenfassung und Folgerungen 392
G. Die antiseptischen Eigenschaften des Hopfens 394
1. Ältere Arbeiten 394
2. Die antiseptische Kraft der einzelnen Bittersäurebestandteile im Verhältnis zueinander nach neueren Arbeiten 396
H. Das ätherische Öl 401
J. Hopfenausnutzung 405
I. Die Wege zur Ausnutzung der Hopfenbestandteile. 405
II. Die einzelnen Verfahren 407
1. Extraktion mit betriebseigenen Lösungsmitteln 407
2. Extraktion mit betriebsfremden Lösungsmitteln 416

Seite
3. Trockene Zerkleinerung des Hopfens 417
4. Auslaugen, Auskochen und Aufschließen der Hopfentreber . 419
5. Kritische Betrachtungen über die Frage der Hopfenausnutzung 421

K. Zusammenfassung 425

Kapitel IX.

Kohlehydrate und Gärung.

I. Spaltung der Hexosen 427
A. Gärungsarten 427
1. Hefegärung 428
2. Milchsäuregärung 429
3. Essigsäuregärung 430
B. Enzymatische Spaltung durch Zymase 431
a) Darstellung der Zymase 431
b) Ko-Zymase und Aktivatoren 433
c) Reizstoffe 435
d) Giftstoffe 439
e) Der Zymasebegriff 443

II. Spaltung des Rohrzuckers (Saccharose) 445
A. Darstellung und Eigenschaften des Invertins (Saccharase) 445
B. Saccharasebildung in der Hefe 451

III. Spaltung der Maltose 453
A. Darstellung und Eigenschaften der Maltase 453
B. Trennung von Maltase und Saccharase 455
C. Maltasebildung in der Hefe 456

IV. Einwirkung chemischer Agentien auf die Enzyme 461

Kapitel X.

Gärung und Atmung.

I. Oxydasen und Peroxydasen als Teilenzyme der Oxydoredukasen (Desmolasen) 463

II. Katalysatoren 465

III. Zellatmung 469

Kapitel XI.

Fermente (Enzyme) und ihre Einteilung.

I. Entwicklung des Fermentbegriffs 472

II. Einteilung der Fermente 473
Hydrolasen 473
Desmolasen 473

III. Chemische Natur und Eigenschaften 474

IV. Erzeugung und Darstellung 478

V. Zymogene; Aktivatoren; Ko-Enzyme 479

Roh- und Grundstoffe und ihre Wandlungen bei der Malz- und Bierbereitung

Zakład Przemysłu Fermentacyjnego
Wyższej Szkoły Ekonom.
Łódź, Nowotki 18

Einleitung.

Bier und Braukunst im Leben der Völker.

Die kulturelle Entwicklung der Menschheit beginnt mit dem Übergang von den Naturstoffen zu ihrer Verarbeitung für die Lebensbedürfnisse. Mit der Erzielung leichterer Genießbarkeit wird größere Schmackhaftigkeit der Nahrung erreicht. Aus wild wachsenden Gewächsen werden Anpflanzungen. Die harte Kornfrucht wird durch Steine zerstoßen. Der mit Wasser angerührte Brei gegessen. Aus dem dicken Brei formt man das Brot.

Dem Backen tritt zur Seite das Brauen.

Der überständige Brei gerät in Gärung. Er wird sauer. War er mit Honig gesüßt, den die Bienen in großen Mengen lieferten, um ihn schmackhafter zu machen, so trat zur sauren die alkoholische Gärung. War das Getreide, durch welche Umstände auch immer, feucht geworden, stellte sich von vornherein gleich säuerliche und alkoholische Gärung zusammen ein. Das erfrischende und berauschende Getränk war gefunden.

Aus dem Ungewollten entwickelt sich das Gewollte. Der Brei wird verdünnt und der Gärung überlassen. Von der gärenden bzw. gegorenen Maische werden die Treber abgeseiht; die Flüssigkeit liefert das Bier, welches man mit Strohhalmen trinkt.

Die Erzeugnisse der Natur bilden überall das Ausgangsmaterial für gegorene Getränke.

Der Mexikaner läßt die Milch der Agave in gespannten Kuhhäuten gären, und braut für sich und die Seinen Pulque; der Neger Afrikas braut aus dem Mais und Palmensaft sein Pombebier; die Völker Ost-Asiens benutzen den Reis, um in primitivster Weise erfrischende Getränke zu bereiten.

Nicht Menschenhand ist die Erzeugung von gegorenen Flüssigkeiten zu danken, sondern die natürlichen Verhältnisse selbst sind es, welche die Gärung in den Säften und Baumflüssen entstehen lassen, und jedes Volk, wo es seinen Wohnsitz auch hat, folgt nur natürlichen Regungen und Empfindungen, um auszubauen, was die Natur ihm in einfachster Form darbietet. Uralt muß deshalb der Brauch sein, aus den jeweils zuerst wild wachsenden, dann im Ackerbau gezogenen Früchten, den Säften der Bäume, aus Bienenhonig und Eselsmilch Getränke zu bereiten, welche durch Überführung in den gegorenen Zustand erhöhten Lebensgenuß

und Reiz boten. Uralt ist die Hefe, welche den Zucker in Alkohol und Kohlensäure umwandelt. Grüß zeigt sie an alten Gesteinschliffen.

Aus natürlichen Vorkommnissen wird die planmäßige Zubereitung. An Stelle des rohen Getreides tritt das zum Keimen gebrachte. Es wird gemaischt und die Maische durch heiße Steine erhitzt[1]). Steine und Reibekeulen, mit welchen man die Körner zerstoßen hat, werden durch die Handmühle abgelöst. Seihvorrichtungen aus Schilf-, Binsen- und Weidengeflechten dienen zur Trennung der Flüssigkeit von den Trebern.

Läßt man einerseits die dicke Maische gären und trennt die gegorene Flüssigkeit später ab, so darf andererseits auch angenommen werden, daß Flüssigkeit und Treber sogleich getrennt werden, und nur erstere allein der Gärung überlassen wird. Irdene Gefäße stehen überall zur Verfügung. Ihrer bedient man sich auch zur Aufbewahrung, wie zum Kühlhalten in der heißen Zeit, indem man sie in die Erde eingräbt. Bald lernt man auch den Schutz kennen, welcher durch Verschließen des Gefäßhalses erreicht wird. Zum Dichten des Verschlusses finden sich überall geeignete Mittel: Lehm, Harz der Fichten, das primitive Pech der Urvölker. So gelangt man nach und nach über Jungbier zum klaren, durch seinen Kohlensäuregehalt prickelnden alkoholreichen Lagerbier.

So wird man sich rückschauend die Entstehung und die ersten Entwicklungsstufen der Braukunst vorstellen können. Daß sie auch diesen Weg gegangen ist, wird durch die geschichtlichen Überlieferungen bestätigt.

Nicht einem bestimmten Volk kann das Verdienst zugeschrieben werden, die Bereitung von Bier erfunden zu haben. Unabhängig voneinander sind die Völker, natürlichen Trieben nachgehend, dazu geführt worden, ihrer Lebensweise entsprechend aus Naturerzeugnissen Getränke höheren Genußwertes herzustellen. Indes wird denjenigen Völkern, welche am ersten zu höchster Kultur emporgestiegen sind, auch das Verdienst zugesprochen werden müssen, in der Art der Bierbereitung auch zuerst höchste Stufen der Entwicklung erreicht zu haben.

Damit weisen die Wege auf die alten Kulturvölker der Ägypter und Babylonier.

Die geschichtlichen Forschungen, die bisher die ersten nachweisbaren Belege von der Bierherstellung teils den Ägyptern, bzw. den ihnen nach Süden benachbarten Ätiopiern, teils den Babyloniern zuschreiben, dürften in allerjüngster Zeit durch die umfangreichen, eingehenden Darstellungen Hubers zu der unzweifelhaften Feststellung geführt haben, daß den Babyloniern das Vorrecht zuzusprechen

[1]) Diese uralte Sitte des Steinbrauens hat sich bis in die allerjüngste Zeit bei gewissen slawischen Völkern erhalten. So sollen, nach Braungart, 37 solcher Steinbrauereien noch 1857 in Österreich bestanden haben.

ist, als das älteste Kulturvolk auch die Braukunst zuerst zur Blüte gebracht zu haben; zudem auch als das erste Volk in der Geschichte zu gelten, welches zum Würzen Hopfen verwandte.

Daß das gehopfte Bier seinen Ursprung in Babylonien gehabt haben muß, und von dort aus nach allen Seiten der Erde weitergetragen wurde, ist nicht nur aus den Deutungen der Keilschriften durch Huber ersichtlich, sondern auch schon aus anderen Forschungsfunden als erwiesen anzusehen. Braungart sucht in seinem Buch „Der Hopfen", unter Anführung zahlreicher Autoren, und auf Grund von vergleichenden Sprachstudien nachzuweisen, daß indeß nicht den Babyloniern (Chaldäern), sondern den ihnen benachbarten, an dem oberen Lauf des Euphrat und Tigris wohnenden Germanen die Erfindung des Hopfenbieres zuzuschreiben ist. Den Beweis für die Zurückführung des Hopfenbieres auf eine einzige Quelle sieht er darin, daß alle Bezeichnungen der Völker für die Hopfenpflanze nur Änderungen bzw. Abweichungen eines einzigen Grundwortes seien. Die Germanen hätten auch auf ihren Wanderungen gen Westen die Verwendung des Hopfens mitgebracht. Im Kaukasus ist heute noch ein zersprengter, kleiner Stamm, die Osseten, abgeschlossen gegen die Kultur der Außenwelt, seßhaft, und besitzt Lebensgewohnheiten, welche mit denen der alten Germanen übereinstimmen. In irdenen Krügen wird das auf primitivste Art hergestellte, mit Hopfen gewürzte Bier in der Erde gegoren und aufbewahrt, und wie es die alten Germanen taten, bei festlichen Gelagen aus Trinkhörnern getrunken.

Soweit die Daten der Geschichte zurückreichen, finden sich auch Angaben über Bierbereitung.

Ausgrabungen der jüngsten Zeit, welche mit größtem Erfolge in Nippur vorgenommen worden waren, lassen nach den Keilschriften-Entzifferungen durch Huber[1]) die geschichtlichen Anfänge des babylonischen Reiches bis in das fünfte und sechste Jahrtausend v. Chr. zurückreichen. Diese mit unendlicher Mühe durchgeführten Entzifferungen stellen nun auch die ältesten Dokumente technischer Bierbereitung und der großen wirtschaftlichen Bedeutung des Brauwesens bei dem ältesten Kulturvolk dar, von welchem überhaupt geschichtliche Überlieferungen erhalten sind.

Auf Grund genauer, in den Keilschriften niedergelegter Beschreibungen läßt sich erkennen, welche Rolle das Bier und das Bierbrauen im alten Babylon gespielt haben. 19 Bierarten werden charakterisiert. Schwarze und helle, schwere und leichte Biere, teils aus Gerste bzw. Gerstenmalz allein, teils aus diesen unter Zusatz von Weizen. Die dazu verwendeten Rohstoffe werden mengen- und verhältnismäßig vorgeschrieben.

[1]) E. Huber, Bier und Bierbereitung bei den Völkern der Urzeit. (Veröffentlichungen der Gesellschaft für die Geschichte und Bibliographie des Brauwesens.)

Aus der Gerste stellte man durch schwaches Ankeimenlassen Malz her, das man durch Trocknen in eine Dauerware überführte. Große Magazine dienten zur Stapelung. Von ihnen wurde das Malz gegen Ausweis verabfolgt. Wenn die Deutungen Hubers richtig sind, gab es schon Brauereien, welche in einem Monat 8000 Ztr. Frucht, Gerstenmalz und Weizen, verarbeiteten. Vor dem Brauen wurden aus dem Malz unter Zusatz von Wasser Brote hergestellt, je nach der Art des herzustellenden Bieres vorsichtig bei niederen Temperaturen oder zwecks Röstung bei höheren Temperaturen gebacken. Aus den Broten bereitete man dann unter gleichzeitiger Verwendung von geschrotener Gerste oder Weizen (Emmer) die Maische, welche schließlich zwecks möglichst vollständiger Aufschließung erhitzt wurde. Über Weidengeflecht, das man zu Körben geformt hatte, wurde die Würze von den Trebern filtriert und in Bottichen der Selbstgärung überlassen.

Von den zwecks Verhinderung der Abkühlung während der Nächte mit Matten bedeckten Gärbottichen gelangt das Bier nach Abschluß der Gärung zum Zwecke der Ausreifung in kleine Lagerfässer, welche in die Erde eingegraben sind. Teils wird von diesen das Bier dann noch auf kleinere Gefäße abgefüllt, zu deren Verschluß man Tonstöpsel verwendet, die mit Bast verschnürt und dann mit einer Lehmkappe überzogen werden.

Durch Eindicken der Würze stellte man auch hochkonzentrierte Extrakte her, aus denen man nach Bedarf unter Verdünnung mit Wasser Biere bereitete, welche, wie Philippe aus den Angaben von Huber errechnet, Stammwürzegehalte von 10—15% aufgewiesen haben dürften. Die von den Babyloniern hergestellten Biere, bei deren Bereitung den genauen Angaben in den Keilschriften zufolge schon auf weitgehende Ausbeutung der Rohstoffe Bedacht genommen wurde, müssen schon von hervorragender Beschaffenheit gewesen sein, nicht nur bezüglich ihrer Stärke, sondern geschmacklich und in bezug auf Haltbarkeit, da, wie Huber [1]) bemerkt, arabische Ärzte das babylonische Bier als Doppelbier bezeichneten.

Welche Bedeutung das Bier und das Brauwesen im alten Babylon eingenommen haben, besagt die älteste Schrifturkunde, das „Monument Bleu", welches auch als das älteste Kulturdokument der Menschheit überhaupt gilt. Nach Huber ist darauf auch ein Arbeitsvorgang dargestellt, welcher in der Weise zu deuten ist, daß Männer im Mörser mit Keulen den Emmer zum Brauen des Opferbieres für die Göttin Nina enthülsen.

Die ältesten religiösen Feste Babylons bilden die Feste des „Brotessens" und „Biertrinkens". Den Göttern bringt man Trankopfer aus Bier. Heilpflanzen werden, in Bier gelöst, für Kranke verordnet. Bier ist das wahre Volksgetränk.

---

[1]) Das Bier im heutigen Abessinien. Tageszeitung für Brauerei 1927 Nr. 304 und folgende.

Für die große wirtschaftliche Bedeutung der Bierbrauerei spricht es auch, daß im dritten bzw. vierten Jahrtausend v. Chr. Festsetzungen über Schankstätten, Würzegehalt und Preis des Bieres getroffen werden. Brauerinnungen entstehen und genießen den Ruf als die ersten unter den Gewerben und Innungen.

So sehen wir denn in der Entwicklung der Braukunst Babylons Jahrtausende der vorchristlichen Zeit schon eine Fülle technischer Kenntnisse und wechselvoller, volkswirtschaftlicher und kultureller Beziehungen zwischen Brauerei, religiösem, öffentlichem und Staatsleben, wie sie von anderen Völkern, selbst nach Jahrtausenden nicht erreicht wird.

Früh, auch schon Jahrtausende v. Chr. hatte sich in Ägypten die Braukunst und die Technik der Bierbereitung weit über die primitivsten Anfänge hinaus entwickelt. Im Unterschied zu den Babyloniern stellten die alten Ägypter, wie Auslegungen alter Urkunden durch Meibomius, Helmstedt[1]) lauten, und wie besonders auch aus Huberschen Forschungen hervorgeht, aus Gerste und Weizen durch Einweichen und Ankeimenlassen Malz her, das sie, ohne es vorher zu darren, sogleich zu Broten ausbackten, welche dann zerkleinert, und, mit Wasser vermischt, vermaischt wurden. Unter Umständen erfolgte auch noch eine Mitverwendung von Broten aus Rohfrucht. Eine direkte Verarbeitung von Malz oder Rohfrucht fand indes nicht statt.

Das Maischen war im Unterschied zu dem Verfahren der babylonischen Brauer nur ein Aufquellen mit Wasser in Gefäßen aus Ton oder Holz, worauf die schwammartige Masse nach eintägigem Stehen zu einem dicken Brei verrührt, und dann die Würze durch Kneten mit den Händen über Weidensiebe in die Gärgefäße ausgepreßt wurde. Neben Jungbier braute man auch Altbier, welches in besonderen Gefäßen einer Nachgärung unterzogen und schließlich auf Lagerkrüge abgefüllt wurde.

Von besonderem technischen Interesse ist die Feststellung, daß die alten Ägypter großen Wert auf Klärung des Bieres legten und sich zu dem Zweck besonderer Klärmittel bedienten, wie z. B. eines rötlich braunen Tones, der Walkererde, welche durch Absorption die Trubbestandteile anzog und mit zu Boden nahm. Als bemerkenswert darf auch hervorgehoben werden, daß das Altbier, welches fast nur von der schwachen Oberschicht der Bevölkerung getrunken wurde, im Unterschied zu dem Jungbier vielfach einen ungewöhnlich hohen Alkoholgehalt aufwies, wodurch es natürlich zu einem stark berauschenden Getränk wurde.

War als Braustätte des Einfachbieres wohl jeder einzelne Haushalt anzusehen, so waren die Betriebsstätten des stärkeren Bieres unter Umständen schon Brauereien im Ausmaße unserer Klein- bis Mittel-Brauereien (die Brauerei des Königs Ramses gab jährlich etwa 10 000 hl Bier an die Tempelverwaltungen kostenlos ab).

[1]) Wiesner, Beiträge zur Geschichte der Bierbrauerei; allgemeine Hopfenzeitung 1881 Nr. 140 ff.

In technischer Hinsicht ist vor allem bemerkenswert, daß sich die Ägypter nur der Brote zur Bierbereitung bedienten, Rohfrucht direkt dagegen nicht mitverwendeten, und daß sie die Brote unmittelbar aus dem angekeimten Getreide herstellten und sogleich nach dem Backen vermaischten, Brote auf Vorrat aber nicht hinlegten. So arbeiteten sie mit enzymreichem Material, woraus sich wohl auch erklärt, daß sehr alkoholreiche Biere (bis zu 15%?) entstehen konnten.

Neben einer stärkeren Sorte, wie Zythus, braute man noch eine schwächere (Kurmi; Kurma). Gleich wie in Babylon stellte auch in Ägypten das Bier das Nationalgetränk dar, nicht minder auch das Lösungsmittel für Medikamente.

Dem Biergenuß mußte jedenfalls sehr stark gehuldigt worden sein, denn einige Schriftsteller bezeichneten die Ägypter als das ausschweifendste Volk der Erde. Nach Herodot (450 v. Chr.) wurde bei Gastmählern ein hölzernes Bild des Todes herumgereicht mit den Worten: „Trinke und sei fröhlich, denn wenn Du gestorben sein wirst, wirst Du so sein wie dieses[1]).“

Berühmte Braustätten gab es. Nach der berühmtesten, der an einer der Nilmündungen gelegenen Stadt Pelusium, nannte man fast im ganzen Altertum jedes bessere Bier pelusinisches Getränk, welches in Lieblichkeit des Geruchs und Geschmacks, gleich wie in berauschender Wirkung dem Wein ähnlich war, und darum auch Gerstenwein genannt wurde.

Das alte Babylon ist seit Jahrtausenden in den Staub gesunken, aber das Brauverfahren der alten Babylonier ist bis auf den heutigen Tag bei den Abessiniern erhalten. Als Dallabier aus Malzbroten (Bekelbroten) und Rohfruchtbroten bereitet, stellt das Bier auch heute noch in Abessinien das unentbehrliche, tägliche Genußmittel für Arm und Reich dar (Huber).

Das alte starke ägyptische Bier mußte dem eindringenden Islam erliegen. An seine Stelle trat das leichte Bier (die Busa der alten Ägypter, Nubier und Sudanbewohner). Abessinien dagegen, geschützt durch seine geographische Lage, konnte dem Ansturm des Islam widerstehen, und damit die alten Überlieferungen, welche es aus Babylon übernommen hatte, erhalten.

Nach Xenophon brauten die Armenier aus Gerste Bier, das sie in Töpfen in der Erde aufbewahrten und mit Strohhalmen tranken. Auch in Klein-Asien (Phrygien) bereitete man aus Gerste Bier (Bryton = das Gebraute).

Bei den Griechen, von denen bisher angenommen wurde, daß ihnen der Wein früher bekannt war als das Bier, soll nach Feststellungen von Stuhl[2]) umgekehrt das Bier dem Wein vorangegangen

[1]) Wiesner

[2]) Prof. Dr. Karl Stuhl, Das Bier bei Homer, Mitteilungen der Gesellschaft für die Geschichte und Bibliographie des Brauwesens.

sein. Stuhl deutet die Wörter Nektar und Ambrosia — Bezeichnungen, unter denen bisher Wein verstanden wurde — mit Bier, Nektar: entsprechend Darrmalz bzw. dem daraus bereiteten rotbraunen Bier. Ambrosia: = Emmerbrot bzw. Emmerbier.

Die Römer lernten erst später das Bierbrauen kennen. Ihr tägliches Getränk war der Wein.

Dem Zythus der Ägypter und Griechen, dem Bier aus Weizen bzw. Gerste und Honig, und dem Kurmi aus reiner Gerste bzw. reinem Weizen begegnen wir dann später in Glalien.

Bei den nordischen Völkern ist das Bier ebenfalls schon in den Urzeiten bekannt. Die Götter selbst brauten es. Wotan und seiner Gemahlin Freya weihte man beim Gastmahl stets den ersten Trunk.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß zur Herstellung nicht nur Gerste und Weizen sondern auch der schon früher bekannte Hafer benutzt worden ist.

Tacitus sagt im 23. Kapitel der Germania: „Potui humor ex hordeo aut frumento in quandam similitudinem vini corruptus." Die Auslegung, daß corruptus „verdorben" bedeuten soll, wird von verschiedenen Autoren, jedenfalls mit Recht, nicht geteilt[1]). Wiesner z. B. will das Wort so aufgefaßt sehen, daß es dasselbe bedeuten soll wie „verwandelt", da es Sprachgebrauch sein soll, auch im griechischen, „corrumpere" mit „verwandeln" zu identifizieren. Das Getränk aus Gerste oder Weizen sei in eines, dem Wein ähnliches Getränk verwandelt; und damit etwas besseres geworden, was dem Sinn der Verwandlung durchaus entspräche. Diese Auslegung unterstellt, darf also nicht die Folgerung gezogen werden, daß die alten Germanen nur ein minderwertiges, säuerliches, schlechtem Wein ähnliches Getränk gekannt haben, vielmehr läßt diese Auffassung mindestens die andere Schlußfolgerung zu, daß das von den Germanen gebraute Bier auch schon ein besseres, vielleicht auch süßeres, berauschende Wirkungen auslösendes und damit besser dem Wein ähnliches gewesen sei.

Da den alten Germanen früh schon Honig bekannt war, läßt sich zwanglos annehmen, daß sie unter Zusatz von Honig Bier brauten, dem dann leicht Eigenschaften zukommen durften, wie sie ähnlich beim Wein aus damaliger Zeit wohl schon vorhanden waren — Eigenschaften, welche nicht gerade auf eine dünne, schwach alkoholische Flüssigkeit hindeuten.

Über die Entwicklung des Brauwesens in den ersten geschichtlichen Zeiten Germaniens finden sich nur vereinzelte Niederschriften.

Bei den Germanen war, gleich wie bei den Iberern, welche den südlichen Teil Spaniens bewohnten, und nach Plinius und Strabo

[1]) U. a. Richard Knoblauch, Vom Trank der alten Germanen.

Bier (Celia bzw. Ceria) aus Gerste bzw. Weizen herstellten, Weinbau und Weinbereitung noch nicht kannten, Bier das allgemeine tägliche Getränk. Es führte den Namen Öl, Alu, welcher sich im Worte Ale bei den Angelsachsen, und in dem Worte Oel der skandinavischen Völker bis auf den heutigen Tag erhalten hat. Außerdem brauten sie auch noch eine andere Biersorte, das Pior, Bior, Bäor[1]). Mit Alu bezeichnete man das ungehopfte; mit Bäor das gehopfte Bier. Jedes Haus braute sein eigenes Bier. Nach und nach änderten sich die Verhältnisse. Aus den einzelnen Siedelungen werden Gruppen, in denen sich Kinder und Kindeskinder und ihre Familien sammeln. Das Stammhaus hebt sich von den jüngeren ab. Mehr und mehr übernimmt es das Brauen für die anderen, die ihm das Malz liefern mußten, die aber auch, falls sie selbst noch brauten, Abgaben in Form von Bier zu leisten hatten. An den Stammhof, auf dem auch bald Lehnvoigte und Grafen saßen, fiel dann auch das Bierverkaufs- und Schankrecht. Stammhöfe werden im Laufe der Zeit auch Klöster, auf welche dieselben Vorrechte übergehen. Auch an sie hatten Fronhöfe Malz und auch wohl Bier abzuliefern, wenn das eigene Bier für die leibeigenen Untertanen nicht ausreichte. Herbergen richten die Klöster ein zur Aufnahme von Gästen. Im Kloster St. Gallen z. B.[2]) bestanden (um 820) zwei Gasthäuser, das eine für die einfachen, das andere für die vornehmeren Gäste. Drei Brauereien waren vorhanden, welche für die mehrere hundert zählenden Insassen das Bier herstellten. Trotzdem mußten die zum Kloster gehörenden Fronhöfe für die Klosterinsassen, Pilger und Klosterschüler noch Bier abliefern. Immer dienten Bier neben Brot als tägliche Erfrischung und Nahrung. Bei allen Leistungen gehörte zum Deputat auch Bier.

Bald entstanden um die Klöster als Mittelpunkt Gemeinwesen, in welchen sich Gewerbetreibende aller Art ansiedelten. Brauen und Bierverkauf wurden verpachtet oder das Recht dazu verkauft. Die Gemeinwesen, die sich zu Städten entwickelten, übernahmen es von den Klöstern oder den Landesherrn oder wußten es gegen Gelddarlehn oder mit Gewalt an sich zu bringen. Städtische Brauhäuser bildeten sich. Auch den Bürgern selbst wurde das Recht, im städtischen Brauhaus zu brauen, zugestanden. In manchen Städten anfänglich allen Bürgern, in anderen wieder nur einzelnen. Das allgemeine Braurecht wurde schließlich wieder aufgehoben, und nur einzelnen gegen Entgelt oder andere Leistungen die Brauberechtigung überlassen. So entstanden die brauberechtigten Häuser. Die Bürger wurden zu Brauern, die sich wie andere Handwerke im 14. Jahrhundert zu Innungen, Zünften mit geschlossener Gemeinschaft zusammenschlossen, und einen Schutzpatron bestellten. Als

[1]) Hieraus ist indes nicht unser Wort „Bier" abzuleiten. Es hat vielmehr seinen Ursprung in dem Worte Bere oder Beere = Gerste.

[2]) R. Knoblauch, Braugeschichtliches aus dem alten Kloster St. Gallen.

solchen wählten sie, die unter allen Zünften fast überall als die geachtetsten und vornehmsten galten, den sagenhaften König Gambrinus.

Noch immer verkaufte und trank man das Bier, wie vom 8. Jahrhundert an, aus „Sigula" (Situla), woraus sich später das Wort „Seidel" bildete.

Aus den zahlreichen Braustätten ragte die Braukunst einzelner Städte hervor. Einbeck gewinnt mit seinem Bier, welches das Kurfürstliche Tafelgetränk in München bis um, bzw. kurz nach 1600 bildete, Weltruf. Hamburgs größtes Gewerbe und Exportgeschäft war sein hervorragendes Bier, dessen Bereitungsart von Kurt Breihan nach Hannover mitgenommen wurde.

Nach der Jahrhundertelangen ungewöhnlich hohen Blütezeit kam der Zerfall, der im 30jährigen Kriege seinen Tiefstand erreichte.

Von Bayern setzt dann die Aufwärtsbewegung wieder ein. Dort war 1516 schon eine Kurfürstliche Verordnung erlassen worden, welche bestimmte, daß zu keinem Bier etwas anderes als Gerste, Hopfen und Wasser verwendet werden dürfe. Ein Einbecker Braumeister begann mit Anfang des 17. Jahrhunderts im Münchener Hofbräuhaus mit dem Brauen nach Ainpöckischer Art.

Besonders fing auch das klösterliche Brauwesen, welches durch das Vordringen der städtischen Brauereien, und durch den Übergang von dem bisher hauptsächlich gebrauten Haferbier zum teueren Gerstenbier gesunken war, wieder an aufzuleben.

An Stelle des Weinbaus, der in dieser Zeit des Niederganges das Bier ersetzt hatte, trat wieder die Biererzeugung. Die Weinkeller wurden wieder Bierkeller.

Zu dieser Zeit entstand auch das berühmte Salvatorbier der Paulanermönche in der Au bei München[1]), und nicht lange darauf das Bier der Franziskaner in München. Auch die Pflege des Hopfenbaus durch Einführung von böhmischen Fexern in die Hallertau wurde eifrig betrieben. Gerste und Weizen lösten mehr und mehr den Hafer für die Bierherstellung ab. Das in Böhmen hoch entwickelte „weiße Braugewerbe" griff (um 1700) nach Süddeutschland über und führte zur Herstellung von Weizenbier, welches lange Zeit ein Vorrecht der bayrischen Fürsten blieb. Trotz des starken Begehrs im ganzen Lande wurde nur die Herstellung von weißem Gerstenbier, nicht aber von Weizenbier, und zwar nur für den Haustrunk, den Klöstern gestattet.

Lange blieb das Brauwesen, namentlich in Deutschland, ein Handwerksbetrieb. Obergärig war die Brauart wie überall. Deutsche Brauer pilgerten Anfang des 19. Jahrhunderts nach England, um in den dort

[1]) P. Ildefonds Poll: Beiträge zur Geschichte des Klosterbrauwesens. Mitteilungen der Gesellschaft für die Geschichte und Bibliographie des Brauwesens.

damals schon bestehenden Großbetrieben, von welchen einige schon eine Jahreserzeugung von mehr als 200 000 hl hatten, die technischen Einrichtungen zu studieren. Während dort die Obergärung bis zu dem heutigen Tage fast die alleinherrschende und angewandte Gärungsmethode geblieben ist, und zur Entstehung von Riesenbetrieben führte, die ihresgleichen nicht auf der Welt haben, trat auf dem Kontinent um die Mitte des vorigen Jahrhunderts mehr und mehr die in den bayrischen Brauereien zuerst benutzte Untergärung an ihre Stelle.

In Bayern genoß das Brauwesen durch die Landesherren denkbar stärkste Förderung. Anders in Norddeutschland. Hier herrschte das Innungswesen. Die Biererzeugung war auf eine große Anzahl brauberechtigter Bürger verteilt, der Absatz des einzelnen damit immermehr verringert. Das Reihebrauen wurde eingerichtet, das aber dadurch, daß jedes Interesse am technischen Ausbau und an der qualitativen Verbesserung erlosch, zum Verderb wurde. Das Bayrische Bier gewann mehr und mehr an Ansehen, zumal Einrichtungen, wie die „Bierpolizei" die Herstellung und den Verkehr zu überwachen hatten[1]).

Mit dem Vordringen des untergärigen, hauptsächlich dunkelen, aus Gerstenmalz hergestellten Bieres wurde das Gerstenmalz mehr und mehr der ausschließliche extraktgebende Rohstoff. Der Siegeszug ist nun unaufhaltsam. Die hervorragenden Eigenschaften, allgemeineren Geschmacksrichtungen entsprechend, verdrängen die obergärigen Biere, welche nur einfachsten örtlichen Lebensgewohnheiten entsprechen, und nur örtlichen Geschmacksrichtungen Rechnung tragen.

Selbst die, bis in die fünfziger Jahre des 19. Jahrhunderts bevorzugten weißen, aus Weizenmalz hergestellten obergärigen Biere, die auch noch die bevorzugtesten selbst in Böhmen waren, gehen ein, gleich wie die Haferbiere, die man als die weniger geschätzten für das Gesinde braute.

Die obergärigen Betriebe, welche noch bestehen bleiben, werden kleiner oder gehen vollständig ein, oder stellen sich auf die Untergärung um. Im schnellen Aufstieg entwickelt sich das untergärige Brauwesen zum Großbetrieb, und wird so vorherrschend, daß im Jahre 1926 95% aller in Deutschland hergestellten Biere auf untergärige Art bereitet wurden.

Mit dem Vordringen der untergärigen Brauereien verschwinden nun auch die verschiedentlich zum Würzen benutzten Kräuter. Hopfen wird das einzige Gewürz und auch der wichtige Schutzstoff.

Den Hopfen als Kulturgewächs besonders gepflegt zu haben, ist als ein ebenso hervorragendes Verdienst der Klöster anzusprechen, wie die Förderung der Technik des Brauwesens.

Es mag dahingestellt bleiben, welchem Volk, geschichtlichen Quellen

---

[1]) E. Struve: Die Entwicklung des bayrischen Braugewerbes.

zufolge, das Verdienst zukommt, als die ersten den Hopfen zum Würzen des Bieres gebraucht zu haben. Huber z. B. bemerkt, daß geschichtlich nachweisbar, vom Anfang des 6. Jahrhunderts v. Chr. gehopftes Bier in Babylonien gebraut wurde, daß aber, da an den Hängen des oberen Laufs vom Euphrat und Tigris schon große Hopfenanlagen bestanden hätten, jedenfalls wohl mit Sicherheit angenommen werden muß, lange vorher schon der Hopfen zum Bierbrauen benutzt worden ist.

Nach Braungart soll der Hopfen, welcher Jahrtausende v. Chr. schon an den Ufern des Euphrat und Tigris heimisch war, durch die Germanen, als sie noch dort ansässig waren, zuerst zum Bierbrauen benutzt worden sein. Sonst verwandte man andere pflanzliche Erzeugnisse, welche genug zur Verfügung standen, je nachdem es Gebräuche und Eigenarten der Völker als erwünscht erscheinen ließen, zum Würzen. Genannt seien u. a.: Wacholder, Wermut, Enzian, Schafgarbe, Schwarzkümmel, Salbei, Kamille, Samen der wilden Möhren usw.

Geschichtliche Dokumente über den Hopfen fehlen dann auf lange Zeit so gut wie vollständig. In den Runen[1]), den Schriftzeichen der alten Germanen, finden sich dann Aufzeichnungen über den Hopfen wieder.

Dennoch darf angenommen werden, daß bei den alten Germanen, Kelten, Allemannen die Verwendung von Hopfen noch nicht gebräuchlich war. Geschichtliche Dokumente aus der Zeit von König Pipin sprechen erst wieder von Hopfen, und von der Anlegung von Hopfengärten. Der Anlegung derselben widmeten sich namentlich die Klöster.

In einer Schenkungsurkunde (etwa 768) übereignet Pipin der Abtei St. Denis bei Paris das Stift Humlonarias. Bei einem Besitztausch (um die Jahre 855—875) übereignete der Edelmann Herilunk dem Bischof Anno u. a. einen Hopfengarten (Humularium) in der Hallertau.

Im Anfang des 9. Jahrhunderts bestehen Hopfenkulturen in den verschiedensten Teilen Deutschlands, u. a. auch um Braunschweig, Hannover, in der Altmark, um Brandenburg. Zu hoher Blüte dürfte der Hopfenbau um das Jahr 1000 gelangt sein, wo besonders Bayern und Böhmen als Anbaugebiete in Ruf standen.

Selbst in Finnland, Estland, Schweden und Norwegen wurde Hopfenbau getrieben. Anfänglich ist der Hopfen als Rasenhopfen angepflanzt worden, indem man ihn mitten in die Rasenfläche einsetzte, wohl auch reihenweise anpflanzte.

Welche Bedeutung dem Hopfenbau als Wirtschaftsfaktor beizumessen war, erhellt u. a. daraus, daß an Kirchen und Klöster der sogenannte Zehnte vom Hopfen abgegeben werden mußte.

Es ist wohl anzunehmen, daß man frühzeitig nicht nur die Bedeutung des Hopfens als Gewürz, sondern auch als Schutzstoff erkannt hat, gleich

[1]) Braungart.

wie die Schutzwirkung des Kochens und Eindickens, welche vor Jahrtausenden schon bei der Herstellung von gewissen Bieren angewandt wurden. Diese Erkenntnis mußte, gegeben durch die tägliche Beobachtung, mehr und mehr an Boden gewinnen.

So war es nur durch den vermittels des Hopfenkochens gegebenen Schutz unter gleichzeitiger Verwendung kalter Lagerung zu erreichen, daß das Lagerbier, welches (nach Scharl[1]) seinerzeit in Bayern gemäß königlicher Verordnung nur in den Wintermonaten, in der Zeit von Michaelis bis Georgi, gebraut werden durfte, selbst noch in der Sommerzeit haltbar war.

Ergab sich außerdem noch die Notwendigkeit, im Sommer zu brauen, mußte man erstrecht neben dem stärkeren Einbrauen (aus 1 Ztr. wurden 1¾ hl Bier hergestellt) stärkere Hopfengaben anwenden, wobei man (Scharl) schließlich soweit ging, daß auf 1 hl Bier 2 Pfund Hopfen gegeben wurden, obgleich dieses stark gehopfte Bier seines erhöhten bitteren Geschmackes wegen nicht so gern getrunken wurde, wie das schwächer gehopfte und schwächer eingebraute Winterbier.

Gegen Ende des 18. und um die Wende des 19. Jahrhunderts entsteht eine reichhaltige Brauerei-Fachliteratur. Nach Dr. Krünitzs (1775) ökonomischer Enzyklopädie sind schon 79 brautechnische Schriften in verschiedenen Sprachen vorhanden. Paupie (1794), der böhmische Braumeister, Muntz (1805)[2]), Ökonomierat und Pächter der Köstritzer Brauerei, Benno Scharl (1812), kurze Zeit Jesuitenpater, dann Gutsverwalter und Braumeister in Bayern, geben ihre Erfahrungen bekannt, und lehren, wie Bier gebraut werden soll.

Richardson (England) erfindet das Saccharometer zur Bestimmung des spezifischen Gewichts; Hermbstädt (1805), der Chemiker und Technologe, erforscht die chemischen Zusammenhänge, und schafft die erste Grundlage für die Zuckerspindel durch Bestimmung der 5%igen Zuckerlösung. Kaiser lehrt in München, Balling in Prag Chemie und Technologie des Brauwesens. Letzterer (1845)[3]) entwickelt die Attenuationslehre, und vervollkommnet das von Erxleben (1818) schon angewendete Prozent-Saccharometer mit Gradeinteilung nach Gewichtsprozenten.

Cagniar Latour, Th. Schwann und Kützing (Ende der 30er Jahre) erkennen die Hefe als Pflanze, und die Gärung als die Auswirkung derselben. Pasteur greift die vitalistische Gärungstheorie, für welche vorher auch schon u. a. Balling eingetreten war, von Neuem auf, und ergänzt sie durch die auch schon von Kützing

[1]) Beschreibung der Braunbier-Brauerey im Königreich Baiern, 1814.

[2]) Nach Delbrück stammt von ihm das geflügelte Wort, welches von Lintner sen. wieder aufgegriffen wurde: „Malz ist die Seele des Bieres."

[3]) Balling, Die Gärungschemie, 2. Aufl., erster Band, II. Teil, S. 450.

für die Essiggärung gemachte Feststellung, daß die verschiedenen Gärungen ihre Ursache in der Lebenstätigkeit verschiedener Organismen haben.

Brauerschulen, deren Bildung schon viel früher für erforderlich erachtet wurde, und die sich zum Teil nach und nach zu Hochschulen entwickelten, werden in Verbindung mit Laboratorien zwecks technisch-chemischer Untersuchungen der Roh- und Hilfsstoffe, sowie des Bieres, und zwecks brautechnischer Beratung eingerichtet. Zwei Namen treten vor allem in den Vordergrund: Lintner und Delbrück. Schließlich werden in den Brauereien selbst Laboratorien für die eigenen Untersuchungen und Beratungen geschaffen, nachdem englische Brauereien schon in den 40 er Jahren darin vorangegangen waren, welche vor allem auch in ihren Laboratorien die wissenschaftliche Forschung auf brautechnischem Gebiete förderten (O'Sullivan).

Durch Abtrennung einzelner Zellen vermittels besonderer Methoden, schuf E. Chr. Hansen die Grundlagen für die Auswahl und Fortzüchtung rassereiner, infektionsfreier Stellhefen in geeigneten Reinzuchtapparaten.

Die letzte Periode, welche sich durch die gegenseitige Befruchtung zwischen Praxis und technisch-wissenschaftlicher Forschungsarbeit kennzeichnen läßt, beginnt. Die Malz- und Bierbereitung wird in allen ihren Phasen durchforscht, geregelt und weitgehend sichergestellt. Die Ergebnisse wissenschaftlicher Forschung werden mit Erfolg in die Praxis übertragen, die indes in mancher Hinsicht durch die Wissenschaft noch nicht genügend befruchtet werden kann; Erfahrungen haben stärkere Gewalt.

Kapitel I.

Gerste.

I. Gerstenbau einschließlich Drusch.

A. Feldbau.

Klimatische Verhältnisse, Anbaugebiete und Bodenbeschaffenheit.

Es sind alte Erfahrungen der Mälzerei, daß sich Gersten bestimmter Anbaugebiete besser, die wieder anderer Anbaugebiete schlechter, bzw. schwieriger vermälzen lassen. Es war denn auch handelsüblich, wie es auch jetzt noch der Fall ist, daß man Gersten aus anerkannt geschätzten Anbaugebieten allgemein teurer bezahlte. Man kaufte auf Grund langjähriger Erfahrungen und in der berechtigten Erwartung, daß die auf besseren Böden gewachsenen Gersten, die auch äußerlich im allgemeinen schon den Eindruck höherwertiger Braugersten machten, sich leicht lösen und extraktreiche Malze liefern, deren Verarbeitung im Sudhaus glatt vonstatten geht, und die besonders für die Herstellung qualitätsfeiner Biere geeignet sind.

Dieser Umstand, daß bestimmte Gebiete in dem wohlbegründeten Ruf stehen, hochwertige Braugersten zu liefern, trat nach außen hin in der Weise ziemlich sichtbar hervor, daß sich hier, wo der Anbau im großen Umfang betrieben wird, nun auch die Malzindustre ansiedelte, und Malzfabriken in größerer Zahl entstanden. Denn die günstigste Lage ist eben die inmitten der Anbaugebiete. Die Gerste kann aus erster Hand gekauft und vielfach schon durch Gespanne zugefahren, bzw. aus nächster Nähe durch die Bahn zugerollt werden. Dazu kommt, daß in den landwirtschaftlichen Gebieten billigere Arbeitskräfte zur Verfügung stehen, welche wesentlich mit zur Verringerung der Herstellungskosten beitragen. Außerdem liegt ein beachtenswertes, wirtschaftliches Moment darin, daß es billiger ist, Malz zu verfrachten, als Gerste, da auf 100 Gewichtsteile Malz 133 Gewichtsteile Gerste entfallen.

Wenn sich gewisse Gebiete besonders gut für den Braugerstenbau eignen, so konnte und mußte der Grund neben günstigen klimatischen Verhältnissen im wesentlichen mit in der Beschaffenheit des Bodens gesucht werden. Dem ist denn auch so.

Die günstigsten klimatischen Bedingungen für den Braugerstenbau sind in den mitteleuropäischen Ländern gegeben, und hier wieder in

gewissen, durch die geographische Lage besonders bevorzugten Gebieten. Wenn sich Mitteleuropa im allgemeinen besonders für geeignet erweist, so liegen die Gründe dafür in folgendem. Weder herrschen übermäßig lange und strenge Winter, noch übermäßig heiße Sommer mit langen Trockenperioden, andererseits sind übermäßig nasse Sommer eine immerhin seltene Erscheinung. Infolge der nicht zu langen Winter steht der Gerstenpflanze eine ausreichend lange Frühjahrs- und Sommerzeit für die Entwicklung zur Verfügung. Die Bestellung des Feldes kann zeitig genug erfolgen, da die im Winter eingetretenen Niederschlagsmengen in Form von Schnee oder Regen bald versickern, und der Aufbereitung des Ackers nicht mehr hinderlich sind. Die Zuführung von Feuchtigkeit während des Winters ist andererseits so reichlich, daß die frühesten Entwicklungsperioden der Gerstenpflanze den notwendigen Bedarf an Wasser aus dem Erdreich entnehmen können. Während des Sommers wechseln im allgemeinen Sonnenschein mit Niederschlägen und Windverhältnisse in Richtung und Stärke. Nach Niederschlägen kommen wieder Zeiten, in welchen sie versickern bzw. verdunsten, so daß Übersättigungen mit allen ihren nachteiligen Folgen vermieden werden, auch die Temperaturverhältnisse dadurch in erheblichem Maße eine Regulierung erfahren. Weder steigen die Temperaturen ungewöhnlich hoch, noch senken sie sich zu tief. Alles das führt zur Schaffung eines verhältnismäßig milden, im allgemeinen in mäßigen Grenzen wechselnden Klimas mit Regenverhältnissen, welche der Entwicklung der Gerstenpflanze besonders dienlich sind.

Eine Beeinflussung durch die verschiedenen, in verschiedener Richtung verlaufenden Höhenzüge ist dabei natürlich nicht zu leugnen, da diese, namentlich wenn sie erhebliche Ausdehnung besitzen, und reichlich bewaldet sind, wie es in Mitteleuropa meist der Fall ist, auf Temperatur, Niederschlagsmengen und -zeiten erheblich einwirken. Bedeutungsvoll scheint besonders der Schutz gegen ein Übermaß von Niederschlägen zu sein, der dann vorhanden ist, wenn die Höhenzüge westlich den Anbaugebieten vorgelagert sind, so daß die Gerstenäcker gewissermaßen im Regenschatten liegen. Im Schutz dieses Schattens findet die Gerste den günstigsten Standort; weniger indes in unmittelbarer Anlehnung an das Gebirge als in weiterer Entfernung davon. Die Gebirgsnähe bringt nicht nur zu starke Abkühlung hervor, sondern ist auch mit weniger günstiger Bodenbeschaffenheit verbunden, als die entfernteren Lagen.

Bei dem vielfachen Wechsel und der ungleichen Verteilung von Wald, Gebirge und Flachland kann es deshalb nicht überraschen, daß die klimatischen Verhältnisse nicht überall die ganz gleichen sind, und daß sich deshalb nicht überall gleich günstige Bedingungen für den Gerstenbau vorfinden. Gebiete, welche reichlich rauher Witterung ausgesetzt sind, sei es, daß sie den kontinentalen, kalten, östlichen Einflüssen

sehr benachbart sind, sei es, daß sie unter dem Einfluß von Höhenlagen und Wärme bzw. Feuchtigkeit abhaltenden Höhenzügen stehen, werden sich als Anbaugebiete für gute Braugersten nicht eignen können. Das gleiche gilt für solche Gebiete, welche teils zu tief und feucht gelegen, teils überreichlichen Niederschlägen ausgesetzt sind. Das haben besonders die letzten Jahre gelehrt, in denen die Sommer bis zur Ernte und noch darüber hinaus unter lang andauernden Regenperioden zu leiden hatten. Die Gerste kam früh zur Lagerung, der Transport von Nährstoffen im Halm wurde behindert, unter der Wirkung der Nässe entwickelten sich pflanzliche Schädlinge in reichem Maße, und dem Korn fehlte zu seiner Ausbildung und Füllung mit Stärke der erforderliche Nährstoffbedarf und die für die Stärkebildung benötigte Sonnenscheindauer. Die Folge war in vielen Gebieten eine ausgesprochene Mißernte. Das Korn blieb flach, stärkearm, ohne dabei aber stickstoffreich zu sein.

Aber auch das Gegenteil ist nicht günstig. Gebiete, welche, wie es verschiedentlich vorkommt, von Niederschlägen stärker verschont bleiben und längeren Trocknungsperioden ausgesetzt sind, geben ebenfalls keine geeigneten klimatischen Voraussetzungen für den Anbau von Braugerste.

Die besten Gerstenböden sind die milden, lockeren, tiefgründigen, kalkhaltigen Lehmböden. Hierzu zählen in erster Linie die Löß- und lößartigen Böden. Ihnen kommen die Böden aus Keupermergel, verwitterter Kalk, nahe. Leichte, sowie ganz schwere Tonböden, desgleichen moorige, nasse, oder gar saure Böden sind weniger bzw. nicht geeignet. Die leichteren verfügen nicht über die erforderlichen Humusmengen, trocknen infolge der starken Durchlässigkeit bei trocknem Wetter leicht aus, und liefern für die Gerstenpflanze nicht die erforderlichen Mengen von Bodenfeuchtigkeit, so daß Erträge und Qualität meist nicht befriedigen. Schwere, namentlich tonhaltige Böden werden in trockenen Jahren zu hart, was der Gerstenpflanze ebenfalls nicht dienlich ist, da sie einen lockeren, mittelschweren krümligen Boden, durch welchen sich ihre zarten Wurzeln mühelos ausbreiten können, verlangt. Auch sammelt die Gerste, unter dem Einfluß der zur Erzielung höchster Erträge nicht zu umgehenden Stickstoffdüngung, in den schweren Böden, namentlich in nassen Jahren, zuviel Stickstoff und wird dadurch in ihrem Brauwert stark herabgedrückt. Der lockere Boden ist der geeignetste, um der empfindsamen, zarten, wenig verästelten Wurzel, welche möglichst leicht aufschließbare Nährstoffe verlangt, deren Aufnahme zu erleichtern. Der Boden soll dabei auch neutral, oder schwach alkalisch sein. Neutrale Bodenreaktion findet sich in der Regel bei den Mineralböden, wenn sie ausreichenden Gehalt an Kalksalzen (kohlensauren Kalk oder Zeolith) besitzen, welche unmittelbar für die Ernährung, sodann aber auch zur Bindung der bei der Umsetzung zwischen gewissen Düngemitteln mit den Mineralbestandteilen, sowie bei

der Spaltung, besonders der Ammoniakdünger, entstehenden Säuren erforderlich sind.

Solche Umstände haben es dann mit sich gebracht, daß bestimmte Gebiete sich zu hervorragenden Gerstenanbaugebieten entwickelten. Abgesehen von wenigen kleinen Bezirken besitzt Norddeutschland keine passenden, durch Klima und Bodenverhältnisse begünstigten Gebiete für den Braugerstenbau, dagegen weisen Mittel-, Südost-, Südwest- und Süddeutschland mehrere, teils ausgedehnte, mehr oder minder geschlossene Gebiete von anerkanntem Ruf als ausgezeichnete Produktionsgebiete auf. Es seien besonders das Oderbruch, die Uckermark, Mittelschlesien mit Einschluß von Südwest-Oberschlesien in ihren, dem Gebirge, welches sich von NW nach SO hinzieht, vorgelagerten Teilen, das Anbaugebiet Anhalt-Sachsen-Thüringen, die Pfalz und Rheinhessen (Wetterau, Ried), Maindreieck (Schweinfurt-Karlstadt), Taubergrund, Ries (um Nördlingen bis Donauwörth) und Donaugebiet (Regensburg-Straubing) erwähnt. Im Norden verdient noch auf die Insel Fehmarn hingewiesen zu werden, auf welcher der Anbau von Braugerste in einem verhältnismäßig, zu anderen landwirtschaftlichen Erzeugnissen, außerordentlich hochstehenden Anteil betrieben wird.

Die ausgesprochenen Gerstenanbaugebiete decken indes nicht den Bedarf der Brauereien an Brauware. Auch weniger günstige Gebiete müssen noch in wesentlichem Umfange dazu beitragen, den Bedarf zu befriedigen. Da sich indes ungünstige Einflüsse aus vorherigen Erntejahren, aus nicht voll ausgenutzten Düngungen vom Jahr vorher, aus Witterungsverhältnissen während der Bestellzeit und der späteren Entwicklungsperiode zusammen mit der weniger günstigen Bodenbeschaffenheit wesentlich stärker auswirken, so ist auch der Ernteausfall quantitativ und qualitativ ein viel unsicherer. Immerhin lassen sich beim Zusammentreffen aller günstigen Umstände, über die indes der Landwirt in allerwenigsten Fällen Herr ist, recht gute Braugersten bauen. Im großen und ganzen wird aber auf leichten Böden mehr eine eiweiß- und spelzenreiche, stärkearme und leichte Gerste, auf zu schweren Böden mehr eine großkörnige, derbe, dabei aber auch unfeine, eiweißreiche Gerste geerntet werden.

Außerhalb Deutschlands ist es namentlich die Tschechoslowakei, welche über ein ausgedehntes hervorragendes Gerstenanbaugebiet verfügt. Nicht minder besitzt Ungarn sehr geeignete große Landflächen hierfür. Hinzuweisen ist aber auch auf Kujawien (Dreieck Bromberg, Hohensalza, Thorn), Dänemark und Schottland, welche ebenfalls auf den Ruf Anspruch erheben können, über große Anbaugebiete zu verfügen, in welchen zum Teil ausgezeichnete Braugerste erzeugt wird.

Es wäre aber ein Irrtum, die Voraussetzungen für den Anbau hochwertiger Braugersten ausschließlich in den klimatischen Verhältnissen Mitteleuropas zu suchen, obgleich, bzw. weil hier der Braugerstenbau,

BIBLIOTEKA GŁÓWNA PL

sowohl in bezug auf Anbaufläche, Ernte und Qualität zu einer Höhe emporgewachsen ist, daß er nicht nur den Bedarf der dortigen Brauindustrie deckt, sondern auch noch erhebliche Mengen für die Versorgung der Brauereien anderer Länder zur Verfügung stellen kann.

Die Mittelmeerländer scheiden allerdings für die Erzeugung von hochwertigen Braugersten aus. Wohl wird dort Gerste in nicht unerheblichem Umfange angebaut, doch dient diese, da sie nur eine vier- bzw. sechszeilige ist, nur in besonderen Fällen zu Brauzwecken, und hat nur Bedeutung für Länder, welche die Herstellung von Bier unter Verwendung von Rohfrucht gestatten. Dagegen liegen die Verhältnisse in manchen tropischen Ländern derartig günstig, daß dort mit ausgezeichnetem Erfolg der Bau von Braugersten, wenn auch nur in mäßigem Umfange, betrieben werden kann. So ist bekannt, daß Australien und Chile hervorragende zweizeilige Braugersten auf den Markt bringen können, welche gern von unseren Mälzereien aufgenommen werden, sofern schlechter Ernteausfall und höherer Preisstand der heimischen Gersten die Einfuhr vorteilhaft erscheinen lassen. Auch Argentinien liefert den Beweis dafür, daß sich unter anderen, als den klimatischen Verhältnissen Mitteleuropas, Braugerste qualitativ hochstehender Art anbauen läßt, welche seit einigen Jahren schon den Bedarf der eigenen Brauindustrie vollständig deckt.

Das Gerstenfeld. (Düngung, Bestellung und Ernte.)

Die Gersten, welche gegen Säuren empfindlich sind, verlangen Böden mit neutraler bzw. schwach alkalischer Reaktion. Mineralböden mit Kalksalzen werden diesen Ansprüchen am besten gerecht. Den Kalk gebrauchen die Gersten auch für den Aufbau von Wurzel, Halm, Ähre und Korn. Kalk geht aber leicht, ebenso wie andere Basen (Kali, Natron, Magnesia), soweit sie in löslicher Form vorhanden sind, durch Auswaschen des Bodens bei Regenfällen, verloren. Löslichkeit entsteht durch Einwirkung von Kohlensäure und Überführung in doppelkohlensauren Kalk. Löslichkeit entsteht ferner durch die physiologisch sauren Düngemittel, so namentlich die Kalium- und Ammoniumsalze, die von der Pflanze zersetzt werden, wobei der alkalische Teil herausgenommen wird, während der Säurerest im Boden verbleibt, und sich mit Kalk zu löslichen Verbindungen abzusättigen versucht. Löslichkeit entsteht aber auch in der Weise, daß die Ammoniaksalze bzw. Kalisalze des Düngers durch Wechselwirkung sich mit den Kalksalzen des Bodens zu löslichen Kalksalzen umsetzen. Ausreichender Gehalt an Kalk ist somit Voraussetzung für die Erhaltung der neutralen Bodenreaktion. Fehlt es an Kalk, so entstehen freie Säuren, denen an Schädlichkeit auch saure Salze nahekommen, wie sie sich durch Angriff von Säuren auf die Zeolithe (Natrium-, Tonerdesilikate) bilden.

Den Bodenverhältnissen ist demzufolge die Düngung anzupassen. Bei zu sauren Böden muß mit Kalk oder eventuell physiologisch-basischen

Düngemitteln (Salpeter, Thomasmehl usw.), bei anderen Böden kann mit neutralen Düngemitteln, oder bei ausreichendem Kalkgehalt mit physiologisch-sauren Düngemitteln (schwefelsaures Ammoniak, Superphosphat) neben den erforderlichen Kalisalzen (40%iges Kali und Kainit) gedüngt werden. Die übermäßige Stickstoffdüngung, aber auch direkte Stallmistdüngung ist schädlich, weil sie zu übermäßiger Ansammlung von Stickstoff im Korn führt, und dieses damit für die Zwecke der Brauerei ungeeignet macht. Um höhere Erträge zu erzielen, kann indes eine angemessene Stickstoffgabe (schwefelsaures Ammoniak, Kalkstickstoff, Leunasalpeter) nicht entbehrt werden. Der nachteilige Einfluß der Stickstoffdüngung ist dann aber damit auszugleichen, daß reichlich Kali und Phosphorsäure gegeben werden. Bei der Bemessung der Stickstoffgabe ist auch, und das in erster Linie mit, zu berücksichtigen, in welchem Umfange bei der Vorfrucht gedüngt, und durch die Vorfruchternte Stickstoff dem Boden entzogen worden ist, da schwache Ernten wenig, große Ernten aber viel Stickstoff entziehen. Nach vorausgegangener geringer Ernte ist deshalb sehr wenig, eventuell gar kein Stickstoff zu geben, während nach großer Ernte der entzogene Stickstoff durch reichlichere Gaben wieder ersetzt werden muß.

Der für die Bestellung in Aussicht genommene Boden ist möglichst im Herbst zu pflügen, um nicht beim Pflügen im Frühjahr die mit der Auflockerung des Bodens verbundene Wasserverdunstung zu begünstigen. Das ist besonders bei den leichten Böden zu beachten. Doch auch die schweren, tonreichen Böden sind vorteilhaft im Herbst zu pflügen, um sie durch das Ausfrieren aufzulockern, die Niederschläge im Winter und Frühjahr in den Untergrund abzuleiten und das Pflügen im Frühjahr im nassen Boden zu umgehen. Damit werden die geeignetsten Bedingungen für die erforderliche krümlige Beschaffenheit des Bodens und für eine ausreichende Gare gegeben.

Wichtig ist es auch, die Gerste in der richtigen Fruchtfolge zu bauen. Am besten gedeiht sie nach Hackfrüchten, durch welche infolge der für diese erforderlichen Tiefkultur und der beim Hackfruchtbau üblichen gründlichen Unkrautbeseitigung der Boden in günstigster Weise vorbereitet wird. Die Bestellung soll so frühzeitig als möglich erfolgen, um die Winterfeuchtigkeit ausgiebiger auszunutzen, was besonders bei leichten Böden wichtig ist. Zwecks möglichst gleichmäßiger Ausbildung des Kornes soll man verhältnismäßig eng drillen, und reichlich Saatgut verwenden. Dadurch wird erreicht, daß keine zu starke Bestockung stattfindet, daß die Triebe sich gleichmäßig entwickeln und gleichmäßig ausgebildete Ähren mit gleichmäßigen Körnern liefern; während in weiten Reihen die Bestockung zu stark ist, Nebentriebe sich noch später bilden, bei diesen aber die Ähren- und Kornbildung, sowie die Ausreife zurückbleibt, so daß, wie M ä r c k e r s Untersuchungen 1884 erwiesen, Körner entstehen, welche gleichzeitig überreichlich Stick-

stoff aufspeichern, andererseits sich, was namentlich in dem mittleren Teil der Ähre geschieht, übermäßig große Körner bilden.

Der Schnitt der Gerste soll im vollreifen Zustand erfolgen, da sie dann annähernd die günstigste Beschaffenheit als Braugerste besitzt.



Abb. 1. Streifenkrankheit der Gerste.

Mit der vollen Ernährung sind dann auch neben geeignetster physiologischer Beschaffenheit die sichersten Grundlagen für ausreichende Enzymbildung, schnelles und gleichmäßiges Wachstum, und verlangte Lösung im Grünmalz gegeben.

In der Totreife zu schneiden, welche für die qualitative Ausbildung der Körner und die Eignung als Brauware den allergünstigsten Zustand darstellt, wäre vom Standpunkt der Brauindustrie noch mehr zu fordern, ist oft aber nicht mit Rücksicht auf Wetterlage und die übrigen Erntearbeiten durchführbar, bedeutet unter Umständen auch eine Gefahr für die Ähren, die leicht abbrechen können. Reift indes die Gerste zu früh, ehe sie sich vollständig ausgebildet hat, was eintritt, wenn lange Zeit große Trocknung herrscht und die Notreife sich einstellt, so bedeutet das andererseits sowohl einen wesentlichen Ausfall am Ertrage, wie eine Verringerung der Kornbeschaffenheit durch Bildung stärkearmer, spelzenreicher, schmaler, schlecht keimender Körner, wie besonders eine Beeinträchtigung der Lösungsvorgänge bei der Malzbereitung. Notreif geerntete Gerste bedarf infolge ihrer harten, glasigen Beschaffenheit viel längerer Weiche, ist infolge der durch die Frühreife behinderten Enzymanlage träge und ungleich bei der Keimung, langsam in der Erzeugung peptischer und diastatischer Enzyme, benötigt darum längere Keimdauer, und bleibt schließlich trotzdem in der Malzbeschaffenheit gegenüber den von der Praxis gestellten Anforderungen zurück. Nicht

nur, daß Schwierigkeiten im Sudhaus bei der Verzuckerung, Läuterung und Bruchbildung entstehen, sondern durch abweichende, chemische Zusammensetzung der Würzen, das Verhalten der Hefen in bezug auf Ernährung, Vergärung, Flockung und Absonderung durch Abdrängen in die Staubform ungünstig beeinflußt wird.

Wechselnde Einwirkung von Sonnenschein und Tau, oder von geringen Niederschlägen mit Sonnenschein bei der Ernte, sind der Gerste nicht nachteilig, eher sogar günstig, da sie dazu beitragen, die Milde des Kornes zu erhöhen.

Darum kommt dem Liegenlassen der Gerste im Schwad eine so wesentliche Bedeutung zu. Das ist aber nur bei günstiger Witterung anzuraten.

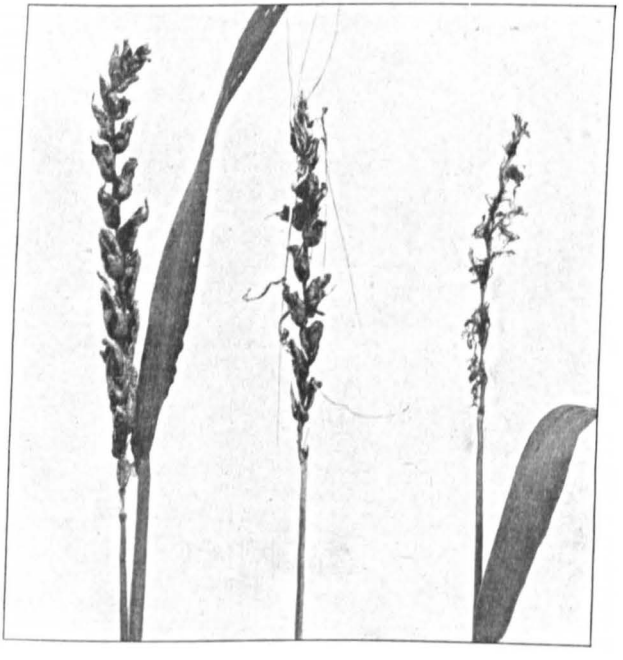


Abb. 2. Flugbrand der Gerste.
Aus: Appel, Bekämpfung des Getreidebrandes.

Bei ungünstiger, bzw. unsicherer Witterung soll die Gerste vielmehr gleich aufgebunden und in Garben zu Puppen oder Hocken zusammengestellt werden.

B. Feldkrankheiten.

Die Gerste ist während des Wachstums auf dem Felde verschiedenen Krankheiten, namentlich Pilzkrankheiten ausgesetzt, welche so erheblichen Schaden anrichten können, daß der Ernteertrag unter Umständen

bis über die Hälfte vermindert wird. Zu nennen sind besonders die Streifenkrankheit, der Hartbrand und der Flugbrand. Die Krankheiten werden mit dem Saatgut übertragen.

Die Streifenkrankheit (Abb. 1) äußert sich durch das Auftreten heller, später sich braun färbender Streifen auf dem Halm und den Blättern, und führt zum frühzeitigen Absterben der Ähren, so daß die Körner taub bleiben. Äußerlich zeigt sich das in der Weise, daß die leeren Ähren aufrechtstehend über die nickenden gesunden Ähren hinausragen.



Abb. 3. Hart- oder gedeckter Brand der Gerste.

Beim Flugbrand (Abb. 2) (oder Staubbrand), Ustilago carbo bzw. nuda, verwandeln sich die Ährchen in eine dunkle, pulvrige, aus vielen Sporen bestehende Masse, welche in der Blütezeit zerstäubt, während die Grannen teilweise abfallen.

Beim Hartbrand (Abb. 3) (Schwarzbrand oder gedeckter Brand) Ustilago hordei, bleibt die Sporenmasse fest und hart, die Brandähre in ihrer Form erhalten, und erst beim Drusch werden die Sporen freigemacht.

Eine wirksame Bekämpfung dieser den Gerstenbau schwer schädigenden Krankheiten geschieht durch besondere Beizmittel (Germisan, Tillantin usw.) im Tauchverfahren, sowie durch Trockenbeizung (Uspulin).

C. Drusch.

Besondere Aufmerksamkeit ist der Gerste nach dem Einfahren in die Scheune oder in den Diemen zu widmen. Wie bei jeder anderen Frucht, setzt sich auch bei der Gerste die Atmung fort. Wärme wird gebildet und Wasser ausgeschieden. Je trockner die Gerste eingeerntet ist, um

so schwächer ist die Atmung und umgekehrt. Wärme und Wasser müssen aber abgeleitet werden, da sie sonst zur Entwicklung von Pilzen auf dem Korn Veranlassung geben, wodurch Dumpfheit entsteht, der Keimling leidet und unter Umständen auch abstirbt.

Es ist vorteilhaft, mit dem Drusch so lange zu warten, bis dieser Vorgang, welcher sich im sogenannten „Schwitzen" äußert, sich im Stroh vollzogen hat, was einige Wochen dauert. Das Stroh nimmt dabei Wärme und Schwitzwasser auf und leitet sie fort, das Korn aber trocknet nach, ohne Schaden zu leiden und wird damit lagerfest. Wird indes die Gerste sofort nach dem Einfahren gedroschen, so ist es notwendig, sie wiederholt und kräftig zur Ableitung der Wärme und des Atmungswassers umzuschaufeln.

Der sofortige Drusch wird aber andererseits eine Notwendigkeit, wenn die Gerste nicht ganz trocken geerntet ist. Der Wassergehalt des Kornes ist dann zu groß, die Atmung des Keimlings und der auf den Spelzen vorhandenen Pilze wird stark beschleunigt und die Wärme kann aus dem Stroh nicht schnell genug abziehen. Sie staut sich, und unter ihrer Wirkung im Verein mit dem hohen Wassergehalt im Halm und Korn und dem reichlichen Schwitzwasser wird die nachhaltige Einwirkung noch größer. Früh setzt dumpfer Geruch ein, der sich auch schnell verstärkt. Das Korn verfärbt sich durch die Wucherung der Pilzsporen, der Keimling geht zugrunde. Bei zu großer Nässe kann es schließlich infolge von Selbstentzündung zur Verbrennung des Diemens kommen.

Beim Drusch ist mit besonderer Sorgfalt zu verfahren, um nicht die Gerste für die Verwendung zu Brauzwecken ungeeignet zu machen. So muß vor allem jede Beschädigung vermieden werden. Körner sollen nicht zerschlagen, aber auch nicht so angeschlagen werden, daß Teile der Spelzen verloren gehen, oder gar Spelzen ganz und gar abgetrennt werden. Die Beschädigungen bedeuten eine Gefahr für das Korn beim Weichen (Überweiche und Zerfall) und beim Mälzen (Beeinträchtigung der Keimfähigkeit, Schimmelbildung, Überwucherung bzw. Zersetzung durch Bakterien). Die Gerste ist auch nicht zu stark, bzw. zu weitgehend zu entgrannen (koppen), da das auch wieder zu einer Verletzung des Keimlings und des Kornes selbst führt.

Mit dem Drusch ist zugleich eine gründliche Entfernung etwa vorhandenen Unkrautsamens und eine sorgfältige Sortierung zu verbinden. Wie bei jedem anderen Getreide, so ist auch bei der Gerste die Reife und die Ausbildung der Körner in bezug auf Größe und Form ungleich. Nur möglichst gleiche Korngröße wird für die Mälzerei gefordert, und auch nur volle Ausreifung. Durch die Maschine sind deshalb die unausgereiften, schmalen, sowie die weniger vollen Körner auszusortieren, damit durch die in den Mälzereibetrieben vorhandenen, noch sorgfältiger arbeitenden Sortiermaschinen nur noch unwesentliche Anteile an Abfallgerste ausgeputzt zu werden brauchen.

II. Einlagerung der Gerste.

A. Physiologische und biologische Vorgänge.

Die zum Einlagern gelangende Gerste ist mit ganz wenigen Ausnahmen noch nicht lagerfest. Der Wassergehalt ist noch zu hoch, das Leben des Keimlings noch nicht völlig zum Stillstand gekommen, und für die auf den Spelzen vorhandenen, zahlreichen Mikroben noch eine zu günstige Voraussetzung für weitere Vermehrung gegeben. Das führt in verschiedener Hinsicht zu ungünstigen Veränderungen und Verlusten. Stärkere Atmung verzehrt mehr Substanz. Der Verbrauch ist bei eiweißreichen und feuchten größer als bei eiweißarmen und trockenen Gersten, desgl. bei kleinkörnigen größer als bei großkörnigen, bei mikrobenreichen stärker als bei mikrobenärmeren und kann mehr als 1% betragen. Die Entwicklung von Bakterien und Schimmelpilzen führt zur Erwärmung, zur Bildung von muffigem, ranzigem Geruch und zur Schädigung des Keimlings, welcher auch selbst schon unter der Wirkung des hohen Wassergehaltes zugrunde gehen kann.

Aber auch Lebensvorgänge, bedingt durch die Weiterwirkung von enzymatischen Vorgängen, sind noch nicht zum Abschluß gekommen. Teils werden es Aufbau-, teils Abbauvorgänge sein. Aus einfachen Kohlehydraten und Stickstoffkörpern hat sich das Korn bzw. die Gerste nach und nach durch Aggregation die hochmolekularen Kohlehydrate (wie Stärke, Zellulose, Hemizellulose, Pentosane usw.) und die hochmolekularen Eiweißstoffe aufgebaut. Unter der Wirkung des noch reichlichen Wassergehaltes ist indes das Ende dieses Aufbaues noch nicht erreicht, und er setzt sich noch fort, bis er einen natürlichen Abschluß durch Mangel an aufbaufähigen Stoffen, oder durch Herabminderung des für die Enzymtätigkeit notwendigen Wassergehaltes gefunden hat. Neben dem Aufbau läuft dann gleichzeitig auch wieder ein Abbau einher, da dieselben Enzyme sowohl in aufbauender, wie in abbauender Richtung tätig sein können.

Auf die aufbauende Tätigkeit weist u. a. der Umstand hin, daß der Gehalt an wasserlöslichem Stickstoff eine, unter Umständen bis zu 50%, der Gehalt des wasserlöslichen an koagulierbarem Eiweiß bis zu 90% betragende Verminderung erfahren kann, wenn Gersten nachgetrocknet werden[1]).

Erforderlich ist es daher, die Gerste, selbst wenn sie anscheinend völlig trocken ist, des öfteren in gründlicher Weise umzuschaufeln, bzw. umzulagern, was zweckmäßigerweise in Abständen von wenigen Tagen geschieht, damit der Wassergehalt namentlich des Keimlings herabgesetzt wird und die Lebensvorgänge sowohl bei diesem wie bei den pflanzlichen mikro-biologischen Parasiten (Mucor stolonifer,

[1]) Jahrbuch der V. L. B. 1903. Windisch.

mucedo, racemosus; Thamnidium elegans, Penicillium-Arten, Citromyces-Arten, Cladosporium; Aspergillus orycae, glaucus, albus; Fusarium-Arten; Oidium lactis; Alternaria) zum Stillstand kommen. Bei Gerste, welche im klammen Zustand auf den Boden genommen wird, ist außerdem noch die Vorsicht zu gebrauchen, daß sie nur dünn, eventuell höchstens ½ m, aufgeschüttet wird, damit die Wasserabgabe bei noch reichlicherem Umschaufeln möglichste Beschleunigung erfährt. Das Einlagern in hohen Haufen, wie es bei lagerfester Gerste angängig ist, die man in einer Höhe bis zu 1,5—1,7 m schütten kann, würde in solchen Fällen mit größter Gefährdung verbunden sein.

Die Lagerung unter Vermeidung schädlicher Einwirkung ist nur durchführbar, wenn der Wassergehalt unter einer bestimmten Grenze liegt. Von Natur aus bringt die Gerste selbst bei guter Reife bei unserem gemäßigtem Klima selten einen derartig niedrigen Wassergehalt mit, daß eine Bodenbearbeitung entbehrt werden kann. Nur in südlicheren Ländern ist die Witterung zur Zeit der Reife und Ernte vielfach derart günstig und trocken, daß Lagerfestigkeit ohne Zuhilfenahme nachträglicher Bodenbearbeitung erreicht wird. Vorsicht und Klugheit lassen es indes geboten erscheinen, auch solche Gersten der Bodenbearbeitung zu unterziehen, um nicht Gefahr zu laufen, daß sie auf dem Lager noch Schaden leiden.

Der Begriff der Lagerfestigkeit ist nun allerdings kein fest umrissener. Wird z. B. Gerste auf Böden in der das übliche Maß nicht überschreitenden Höhe gelagert, und kann allseitig die Luft darüberstreichen und die Gerste bis zum Frühjahr hin verarbeitet werden, so leidet sie in dieser kalten Jahreszeit noch keinen Schaden, wenn der Wassergehalt nicht über etwa 16% beträgt. Sie besitzt genügende Lagerfestigkeit. Würde sie aber im Silo ohne Umwälzung oder ohne ausreichende künstliche Belüftung gelagert werden, wäre eine Lagerfestigkeit nicht vorhanden. Die Gerste würde dumpfig werden, und an Keimfähigkeit erheblich einbüßen. Soll nun aber Gerste durch die Frühjahrszeit hindurch in den Sommer hinein bzw. über den Sommer hinaus auf Lager gehalten werden, so bedeutet ein Wassergehalt in der oben angegebenen Höhe schon ein erhebliches Gefährnis. Für diese Verhältnisse, welche es letzten Endes ermöglichen sollen, die Gerste mit guter Keimfähigkeit im Sommer bzw. noch später erst zu vermälzen, wird es dann notwendig, nur solche Gerste zu übersommern, bei welcher der Wassergehalt nicht über etwa 12% hinausgeht.

Gersten, welche im frischen Zustand mit einem etwa 16% erheblich überschreitenden Wassergehalt auf Boden genommen werden, sind selbst für den Verlauf der Wintermonate bei üblicher Bodenlagerung nicht lagerfest.

Es kommt aber nicht nur darauf an, die Gersten in trockenem Zustand einzulagern, sondern sie auch auf dem Lager trocken zn erhalten,

und vor Feuchtigkeitsaufnahme zu schützen. Getreide besitzt in hohem Maße die Fähigkeit, aus der Luft Feuchtigkeit anzuziehen. Diesem Umstand muß deshalb durch die Art der Lagerung, namentlich aber bezüglich der Belüftung von Speicher und Getreide Rechnung getragen werden. Gefährlich wird besonders die Frühjahrs- und Herbstzeit, Übergang vom Winter zum Sommer und vom Sommer zum Winter. Schädlicher ist mehr die Frühjahrszeit. Hier ist die Erde sowie der Speicher und das Getreide noch durch die Winterkälte ausgekältet, der Erdboden mit Feuchtigkeit durchtränkt. Unter der Wirkung wärmerer Frühlingsluft entsteht eine starke Abgabe von Feuchtigkeit. Die Luft nimmt sie in reichlichem Maße auf. Findet sie nun Zutritt zum Speicher, so schlägt sich auf dem kalten Getreide die Feuchtigkeit nieder, das Korn selbst nimmt aber auch Feuchtigkeit in gasförmigem Zustand auf. Es beginnt stärker zu atmen, und neues Leben entwickelt sich, was dann leicht zur Selbsterwärmung und zum Absterben des Keimlings führen kann, ohne daß dabei eine erhöhte Mikrobentätigkeit einzusetzen und mitzuwirken braucht.

Darum gilt als einer der wichtigsten Grundsätze, die Speicher nicht zu durchlüften, wenn die Außenluft warm und der Speicher kalt ist, was eben besonders kraß im Frühjahr, und namentlich an sonnigen, warmen Tagen der Fall ist.

Ist die Außenluft dagegen kälter, empfiehlt es sich, die Fenster weit zu öffnen, falls nicht zugleich nebliges oder regnerisches Wetter herrscht. In sternenklaren, kalten Nächten die Luft durch die weitgeöffneten Fenster zutreten zu lassen, ist vorteilhaft und klug. Es stellt ein Trocknungsverfahren einfachster Art dar.

Haben diese Beziehungen zwischen Belüftung von ruhendem Getreide und Wasseranziehung schon wesentliche Bedeutung für die Beeinflussung des Getreides bei der Lagerung, so werden die nachhaltigen Einwirkungen erheblich stärker in die Erscheinung treten können, wenn bewegtes Getreide künstlich belüftet wird, wie es bei Rieselanlagen usw. geschieht. Statt der mit der Lüftung beabsichtigten Trocknung tritt das Gegenteil ein, statt Wasser abzugeben, nimmt das Korn Wasser auf. Will man sich vor diesen nachteiligen Wirkungen schützen, darf nicht gegen die vorstehend angegebenen Grundsätze verstoßen werden, welche J. F. Hoffmann mit eingehenden, zahlenmäßigen Beweisen belegt hat. (J. F. Hoffmann, die Getreidespeicher).

B. Künstliche Trocknung.

Die Bodenbearbeitnug, wenn auch einfachster Art, durch Umschaufeln, ist mühsam und zeitraubend. Aus wirtschaftlichen Gründen mußte es deshalb als erwünscht erscheinen, die Trocknung auf mechanischem Wege, unter Anwendung besonderer Trockenapparate, durchzuführen, um

auch schon die Möglichkeit zu haben, unmittelbar von der Dreschmaschine, bevor die Einlagerung erfolgt, die Gerste auf den erforderlichen Trockenheitsgrad herabzutrocknen und lagerfest zu machen, so daß eine nachträgliche Bodenbearbeitung bzw. Siloumlagerung nicht mehr notwendig wird. Trockeneinrichtungen dieser Art sind seit längerer Zeit mit größtem Erfolg bei Handelsmälzereien sowohl als auch bei den zu Brauereien gehörigen Mälzereien und bei Speichern in Benutzung.

1. Trocknung auf Darren.

Statt der Trockenapparate kann man sich auch der Malzdarren bedienen, welche allerdings an Leistungsfähigkeit den Trocknern nachstehen. Obgleich bei einer vorsichtigen Trocknung, bei Erhitzung bis auf 60° C, die Keimfähigkeit noch voll erhalten bleibt, ist es doch nicht ratsam, derartige hohe Temperaturen in der Praxis anzuwenden. Es empfiehlt sich, möglichst nicht über 50—55° C hinauszugehen. Unterstützt durch kräftige Lüftung, Laufenlassen der Wender, ist der Trocknungsvorgang bei einer Schütthöhe von 25—30 cm innerhalb 12 Stunden glatt durchzuführen, so daß bei einer Zweihordendarre alle 6 Stunden abgeräumt werden kann. Die Trocknung ist ausreichend zur Sicherung der Lagerfestigkeit, sobald der Wassergehalt bis auf etwa 12—13% abgenommen hat. Eine weitere Wasserentziehung kann sogar (nach Hoffmann) schädlich werden, wenn der Wassergehalt unter etwa 11% heruntersinkt. Das beachtlichste Moment bei der Trocknung ist und bleibt reichliche Luftzufuhr, durch welche schon bei verhältnismäßig niederen Temperaturgraden die weitgehendste Wasserentziehung erfolgen muß.

Mit der Erreichung der Lagerfestigkeit kann zugleich eine Verbesserung der Keimfähigkeit verbunden sein, die sich aber erst geltend macht, wenn die Gerste nicht sogleich nach der Trocknung in den Weichstock gebracht, sondern erst mindestens 8 Tage gelagert wird, was allerdings nicht zu dem Zweck geschehen muß, um die Gerste in den Stand zu setzen, von neuem Wasser anzuziehen, denn selbst absolut trocken gelagerte Gerste, welche vor Wasseranziehung geschützt ist, zeigt die gleiche günstige Beeinflüssung in der Keimung.

2. Lüftungs- und Raumtrocknung.

Obgleich die Trocknung theoretisch betrachtet um so wirtschaftlicher sein würde, je niedriger die Temperaturen im Trockenapparat sind, so lehrt doch die Praxis, daß man im Gegenteil mit tunlichst hohen Temperaturen arbeiten soll wegen der Unmöglichkeit, das bei der Raumtrocknung erforderliche hohe Vakuum auf die Dauer zu halten, und wegen des zu großen Luftbedarfs, den die Lufttrocknung bei den niederen Temperaturen benötigt. Für die Raumtrocknung im Vakuum ist im

allgemeinen weniger Wärme erforderlich, wie bei der Lüftungstrocknung. Frische Gerste gibt, da sich bei ihr die einzelnen Stoffe wie Eiweiß, Zellulose, Hemizellulose, Stärke vielfach noch im Quellzustand befinden, Wasser langsamer ab als Gerste, bei welcher der Quellzustand zurückgegangen, und unter Bildung von Luftkanälen Erhärtung eingetreten ist. Die Bewegung des Trocknungsgutes durch den Trockner muß dem System entsprechend geregelt werden.

Verschiedene Systeme, welche auf pneumatische Art die Trocknung durchführen, haben im Laufe der Zeit praktische Erprobung erfahren.

Zu nennen ist unter anderen der Freundsche Trockenapparat. Er besteht aus einer drehbaren Trommel, welche im Prinzip einer von derderselben Firma gebauten Keimtrommel gleicht. Die Luft tritt durch an der Innenwandung, parallel zum Zentralrohr, angebrachte, mit Löchern versehene Kanäle, ein, durchstreicht die Gerste, und wird durch das Zentralrohr abgeführt. Zeit der Trocknung beträgt etwa 6 bis 8 Stunden, und die Trockentemperatur, in der Gerste gemessen, ungefähr 40° C (Abb. 4).

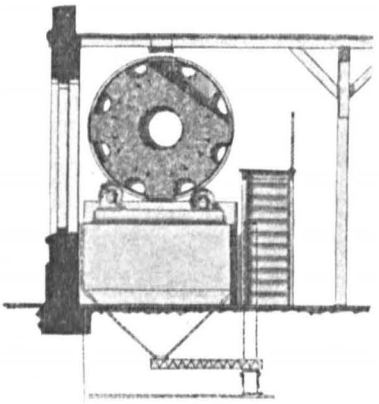


Abb. 4. Gedreidetrockentrommel von Freund.

Andere Systeme (Schütz, Wagner) verwenden statt der drehbaren Trommel ruhende, lassen rotierende Rührwerke die Gerste ständig bewegen und fördern sie auf diese Weise durch die Trommel hindurch. Die Anlagen setzen sich aus einem Vor- und Nachtrockner zusammen, von welchen jeder wieder aus mehreren Trommeln besteht. Am Ende der Trocknung erfolgt die Kühlung in einer besonderen Trommel.

Der Muldentrockner (Otto) besteht aus 2 übereinanderliegenden Mulden, welche durch Doppelwände heizbar sind. Das Getreide wird der oberen Mulde zugeführt und wandert, durch Schaufeln fortbewegt, die Mulde hindurch. Von dort fällt es in die untere Mulde, wird durch eiserne Schaufeln gehoben, und über ein Heizröhrensystem gestreut, welches horizontal angeordnet, in Rotation gehalten wird. Vermittels Schaufeln wird es auch durch diese Mulde, und dann in den Kühlzylinder geführt (Abb. 5).

Die Trocknung auf endlosem Band erfolgt in der Weise, daß die aus Tuch- oder Drahtgewebe bestehenden Bänder auf Rollen bewegt werden. Das Getreide gelangt auf das oberste der übereinander

angeordneten, in entgegengesetzter Richtung sich bewegenden Bänder, und wandert von hier aus über die einzelnen Bänder hinweg, während durch Heizrohre, welche sich zwischen den Tüchern befinden, warme Luft zugeführt wird.

Der Topf-Trockner besteht aus einem zylindrischen oder viereckigen, aus Holz oder Metall hergestellten Kasten, in welchem sich dachförmig eingebaute Siebe befinden. Das Getreide fließt von oben zu, sammelt sich auf den Siebanbauten und gleitet von hier aus nach und nach abwärts dem Auslauf zu. Lufterhitzer und Luftsauger leiten die erforderliche Wärme und Luft (70—80° C) im Gleichstrom mit dem gleitenden Getreide zu und führen sie nach gleichmäßigem Durchgang durch die Kornschichten wieder ab. Die Zeit des Durchganges eines jeden Kornes beträgt $1^1/_2$ bis 2 Stunden. Zur Bewältigung größerer Mengen werden mehrere dieser Kästen zu einem geschlossenen Apparat zusammengesetzt.

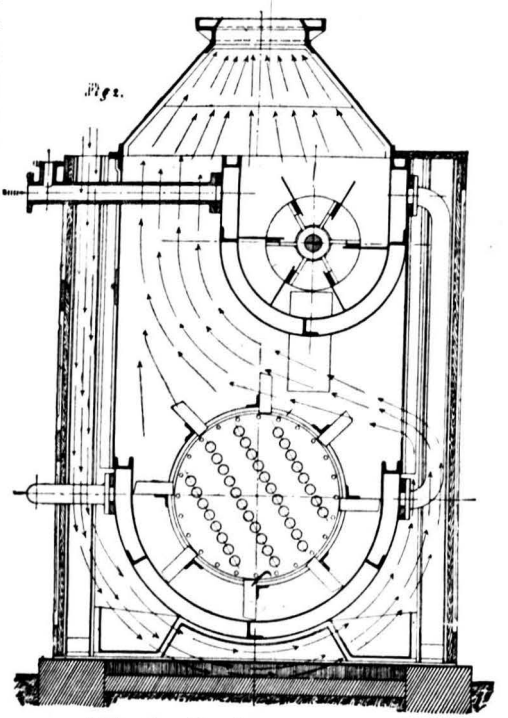


Abb. 5. Trockner von Otto.

Ein einfaches Trockensystem stellt auch der Apparat von Kropf dar. Ein Behälter trägt am Boden 2 gegeneinander, mit einer Neigung von 40° nach unten, stehende Horden. Die Beschickung erfolgt von den beiden Seitenwänden aus, und zwar zuerst in einer 40 cm hohen Schicht und dann zweimal hintereinander mit je einer 20 cm hohen. Der Zulauf der zweiten Schicht erfolgt, wenn die erste Schicht auf 40° erwärmt ist, die der dritten, wenn die zweite Schicht dieselbe Temperatur erreicht hat. Die Erwärmung geschieht jedesmal durch von oben zugeführte Luft, welche mit ca. 60° C in die Getreideschicht eintritt, das Getreide in der Richtung nach unten durchdringt und dann durch die Horde abgesaugt wird. Nach einer Trocknungszeit von 3—4 Stunden wird das Getreide, welches während der Trocknungszeit nicht bewegt wird, durch Schlitze an den Berührungsstellen der beiden Horden entleert (Abb. 6).

Bei dem Trockner der Enzinger-Union-Werke rieselt das Getreide in Schichthöhe von etwa 20 cm über perforierte Horden im Zickzacklauf, und wird dabei einem Luftstrom von etwa 60° C 2 Stunden lang ausgesetzt. Vor dem Austritt aus dem Trockner erfolgt erst noch eine Belüftung mit unerwärmter Luft, um das Getreide auf die herrschende Außentemperatur abzukühlen.

Im Unterschied zu vorstehenden Anlagen arbeitet der Vakuum-Trockner unter Benutzung des Vakuums als Mittel zur Entfernung des überschüssigen Wassergehaltes. Zur Trocknung genügen verhältnismäßig niedrige Temperaturen (40—50° C). Ein bekannter Trockner dieser Art ist der Vakuumtrockner von Paßburg.

Was die Trocknungskosten anbetrifft, so sind darüber von Hoffmann auf Grund von Feststellungen an den verschiedensten Systemen eingehende Berechnungen gemacht worden. Sie richten sich nach der Größe und Leistungsfähigkeit des Trockners sowie nach der Höhe des zu entziehenden Wassergehaltes. Bei einer Wasserentziehung von etwa 5% berechneten sich nach Hoffmann die Kosten für die Trocknung einer Tonne Getreide seinerzeit (um das Jahr 1900) auf ungefähr 3—4 ℳ. Bei Trocknern neuester Konstruktion, welche geeignet sind, im normalen Betriebsgang bis um 8% Wasser fortzutrocknen, und somit sehr klamme Gerste mit 20—22% Wasser lagerfest zu machen, sollen Angaben der Lieferungsfirmen zufolge die Kosten gegen früher wesentlich herabgedrückt sein, und sich je nach Leistung, Wasserentziehung und Größe des Apparats im Höchstfalle kaum über 1,— ℛℳ je Tonne stellen.

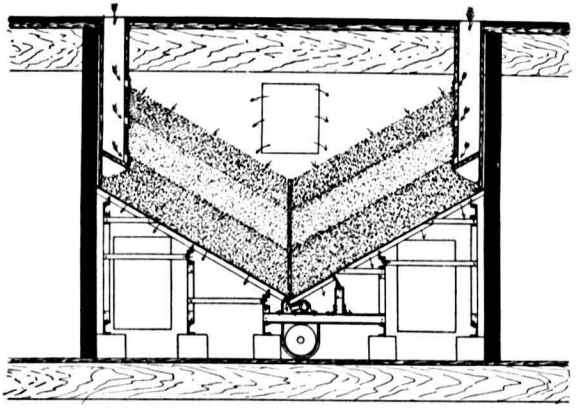


Abb. 6. Trockner von Hermann Kropff, Erfurt.

Die so getrocknete Gerste ist ausreichend lagerfest, kann ohne Nachteil übersommert und im darauffolgenden Herbst oder Winter mit gutem Erfolg vermälzt werden. Eine Einlagerung für noch längere Zeit kommt selten in Frage. Bedingung ist aber, daß die Gerste bis auf einen Mindestwassergehalt heruntergetrocknet wird, welcher 12—13% nicht überschreiten soll.

C. Lagerungseinrichtungen.

Für die Lagerung der Gerste kommen je nach den Verhältnissen verschiedene Lagermöglichkeiten in Betracht. Die einfachste Art ist die Lagerung auf Böden. Die vollkommenere Einrichtung ist die des Speichers, bei welchem die Räume den notwendigen Bearbeitungsmaßnahmen entsprechend gebaut und angeordnet sind. Noch zweckentsprechender sind die Silos.

1. Getreidespeicher, welche allen Anforderungen an sachgemäße Beförderung, Lagerung, Belüftung usw. entsprechen sollen, umfassen mehrere Stockwerke, und enthalten in den Fußböden reihenweise ange-

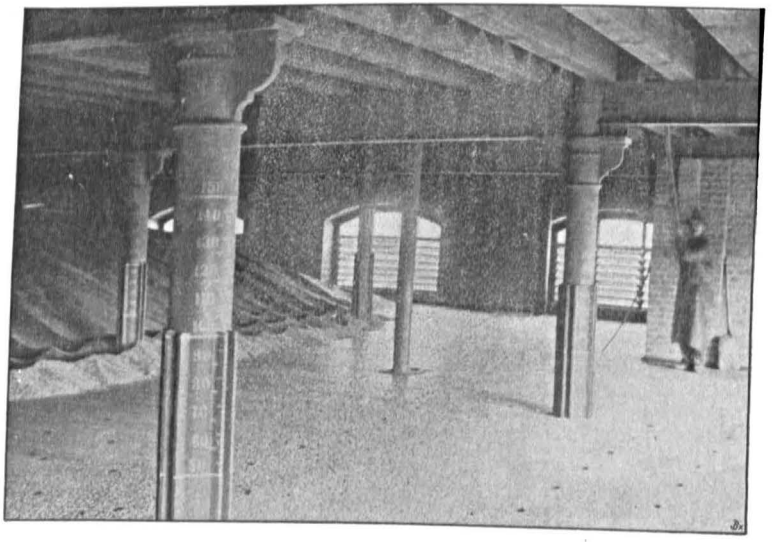


Abb. 7. Der Schieber wird mittels Zugstange aufgezogen.

ordnet Öffnungen, von etwa 35—55 mm Durchmesser, welche wieder reihenweise verschließbar sind. Das auf den obersten Boden geförderte Getreide rieselt (Schütt sches Rieselsystem Abb. 7 u. 8) nach Bedarf von Stockwerk zu Stockwerk, wodurch es einer intensiven Belüftung ausgesetzt wird. Diese läßt sich noch dadurch verstärken, daß das Getreide nach Durchgang durch die Öffnungen auf unter diesen angebrachte Spritzdächer fällt, um regenartig verteilt zu werden.

Der untere Boden wird zweckmäßigerweise als Trichterboden zur leichteren Abnahme des Getreides ausgebaut.

Eine kräftige Belüftung mit gleichzeitiger Verteilung wird auch, falls Rieselsystem nicht besteht, durch Streukegel, bzw. Streuglocken hervorgebracht, welche an Auslaufstutzen in der Decke angebracht

sind. Um das Getreide unter Umgehung des unmittelbar darunter liegenden Bodens auf einen der nächst tieferen zu befördern, sind in den Fußböden einzelne große Öffnungen angebracht, in welche Fallrohre für die Fortschaffung eingesetzt werden können.

Trotz der immerhin nicht unerheblichen Trocknungswirkung darf die Bedeutung der Rieselung indes nicht überschätzt werden, da sie nicht imstande ist, ausgesprochen klammes bzw. feuchtes Getreide zu trocknen.

Aus arbeitstechnischen und wirtschaftlichen Gründen ist es ratsam, nur einen angemessenen Teil der Speicheranlage mit der durch mehrere

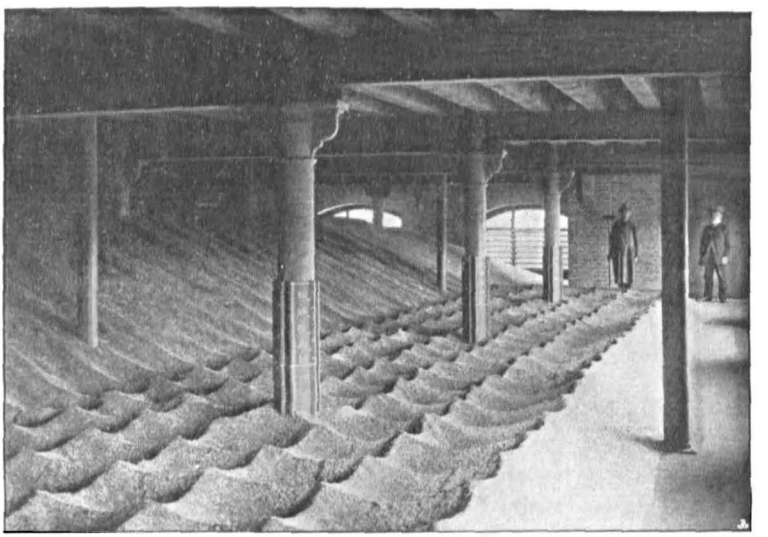


Abb. 8. Das Getreide rieselt auf den nächst unteren Boden. Rieselsystem von Schütt.

Stockwerke (bis zu 6) durchgehenden Rieselanlage auszustatten. Bedacht zu nehmen ist zudem darauf, daß eine ausreichende Belüftung durch Zutritt der Luft durch Fenster stattfinden kann. (Abb. 9 und 10.)

2. Die Silos baut man zweckmäßigerweise entweder aus Eisen oder Eisenbeton. Sie sind möglichst so anzulegen, daß das Getreide weder bei Winterkälte noch bei Sommerwärme Schaden leidet. Die sinnlich wahrnehmbare Schädigung pflegt in einem Muffigwerden aufzutreten. Das hat seine Ursache darin, daß bei Kälte die Luftfeuchtigkeit im Getreidehaufen nach den kalt gewordenen Silowandungen wandert, sich an den dort liegenden Körnern niederschlägt, eventuell auch an den Wandungen gefriert und nach dem Auftauen die Körner in erhöhtem Maße benäßt. Dadurch werden günstige Bedingungen für die Entwick-

lung von Pilzen geschaffen. Es treten säuerliche und muffige Geruchsstoffe auf. Der Keimling wird gefährdet und stirbt schließlich ab. Auch gegen Wärmeeinstrahlung sollen Silos geschützt sein, um auch wieder nicht Veranlassung zu Feuchtigkeitswanderungen und zu allen damit verbundenen Schädigungen des Kornes zu geben.



Abb. 9. Streuglocke.

Siloanlagen findet man von kleinsten Ausmaßen bis zu gigantischen Gebilden, letztere namentlich in Nordamerika (Abb. 11), welches genötigt ist, für seine ungeheuren Getreidemengen solche Riesenlagerräume zu schaffen. Die Höhe der Zellen reicht oft bis zu 25—30 m, die Grundfläche beträgt bis zu 50 qm. Eine interessante Form ist besonders der „Warschauer Topf" (Abb. 12) ein gasometerähnlicher Behälter von 22 m Durchmesser und entsprechender Höhe.

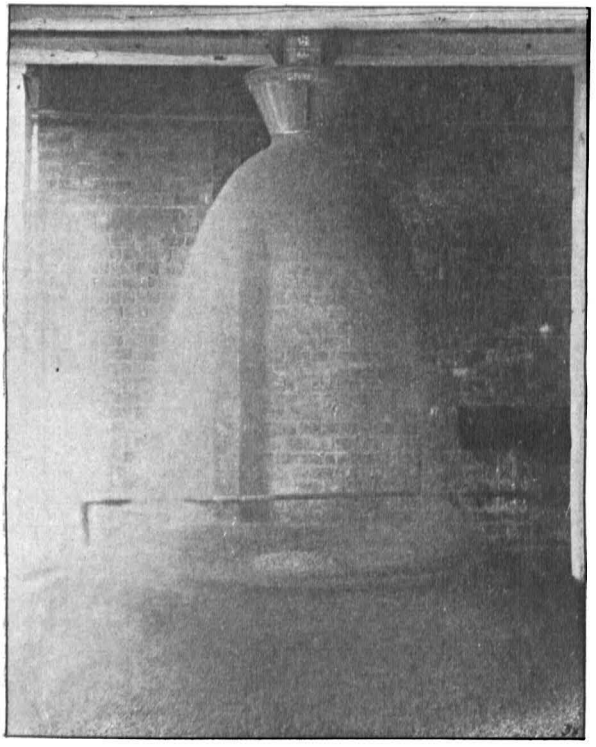


Abb. 10. Die Streuglocke in Tätigkeit.

Die Zahl der zu einer Siloanlage vereinigten Zellen schwankt ebenfalls in weiten Grenzen. Als ein Riesengebilde in dieser Hinsicht kann eine Anlage, welche wiederum auf amerikanischem Boden steht, angesehen werden; bei ihr beträgt die Zahl der Zellen etwa 500.

Um beim Ablassen des Getreides aus den Silos Entmischungen möglichst zu vermeiden, was bei gewöhnlichen Auslauföffnungen nicht möglich ist, bedient man sich besonderer Auslaufvorrichtungen. Die Benutzung derselben ist um so mehr erforderlich, als schon beim Befüllen der Silos eine Entmischung stattfindet, die dadurch hervorgerufen wird, daß die schwereren Körner

schneller nach unten sinken. Ohne diese besonderen Auslaufstutzen sinkt das Getreide beim Auslauf nicht gleichmäßig, sondern fließt aus

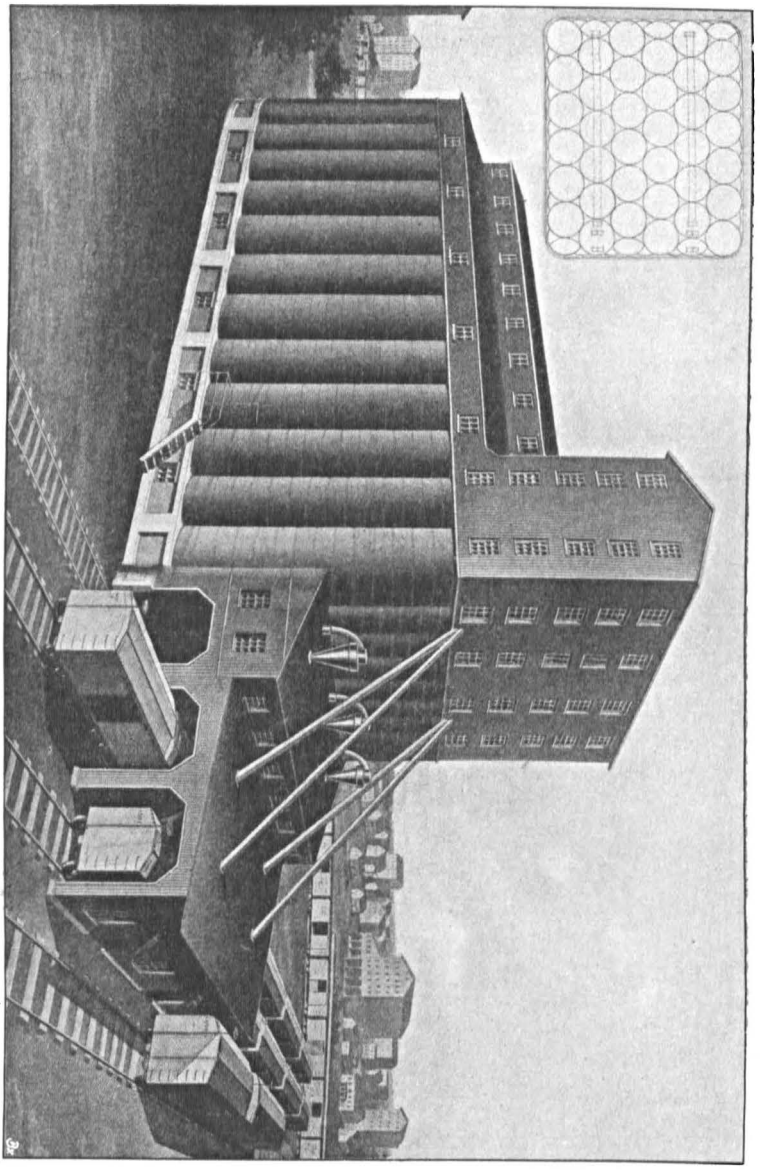


Abb. 11. Der Stahlelevator der Iron Elevator und Transfer Company, Buffalo.

der Mitte ab, während von den Seiten her ein Nachrollen erfolgt, um den in der Mitte entstandenen Hohlraum wieder zu füllen. Auf diese

Weise staut sich an den Seiten Schmalkorn, Staub usw. Dies zu verhindern, ist die Aufgabe des Auslaufstutzens (Denny, Krukenberg u. a.), welcher durch ein über dem Auslauf angeordnetes Dach das Getreide zwingt, von den Seiten her zuzufließen.

Wenn es schon erforderlich ist, Getreide, welches auf Böden lagert, umzuarbeiten, um ein Dumpfwerden und eine Schädigung des Keimlings zu verhüten, so wird diese Notwendigkeit noch dringlicher, wenn die Lagerung in Silos erfolgt. Bei den Silobauten sind deshalb alle diejenigen Einrichtungen anzubringen, welche eine Umlagerung und Lüftung in wirksamster Weise durchführen lassen. Vereinigt damit hat man aber auch diejenigen Apparate und Einrichtungen, mit denen gleichzeitig eine Reinigung und Sortierung vorgenommen werden kann, um auch Handelsware, welche den höchsten Anforderungen der Abnehmer entspricht, liefern zu können.

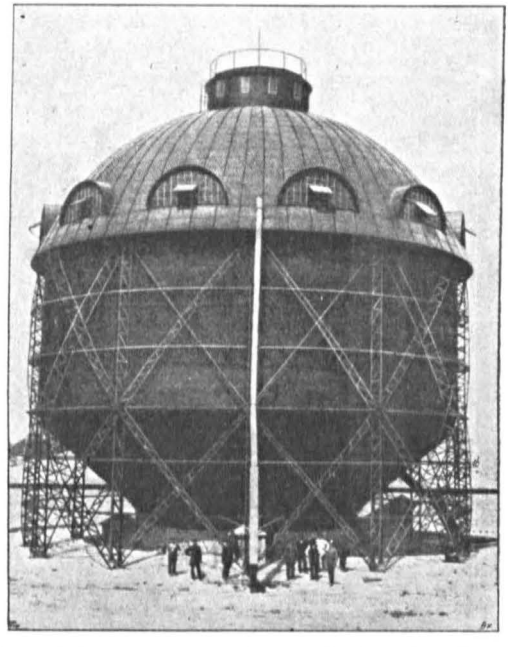


Abb. 12. Warschauer Topf. (Buhle, Mühlen- und Speicherbau.)

In letzter Zeit hat man die Siloanlagen nun noch insofern ausgestaltet, als man dem Zweck der jederzeitigen Durchlüftung ohne gleichzeitige Umlagerung, zugleich aber auch der weitgehendsten Kühlhaltung gerecht zu werden sucht. Man ist bei diesen Konstruktionen namentlich von Arbeiten Hoffmanns ausgegangen, welche lehrten, daß für die Gesunderhaltung von Getreide und für die Einschränkung von Atmungsverlusten die Kühlhaltung eines der wichtigsten Hilfsmittel ist, und daß praktisch schon große Erfolge erzielt werden, wenn das Korn bei der Lagerung unter der Temperaturgrenze von etwa 10—12° C gehalten wird. Diesen Schutz kann man dem Getreide im Silo bis weit über das Frühjahr hinaus geben, wenn nicht nur die Luft kalter bzw. kühler Tage, sondern vor allem auch die kalter Nächte eingeleitet wird, und die Zellen in wirksamster Weise gegen das Zudringen warmer Außenluft isoliert werden. Natürlich darf eine Belüftung nur dann erfolgen, wenn die Luft relativ trocken ist, und nicht die Gefahr entsteht, daß

das Getreide, anstatt Feuchtigkeit abzugeben, Feuchtigkeit aufnimmt. Um die Durchlüftung für alle Teile der Schicht wirksam zu machen,

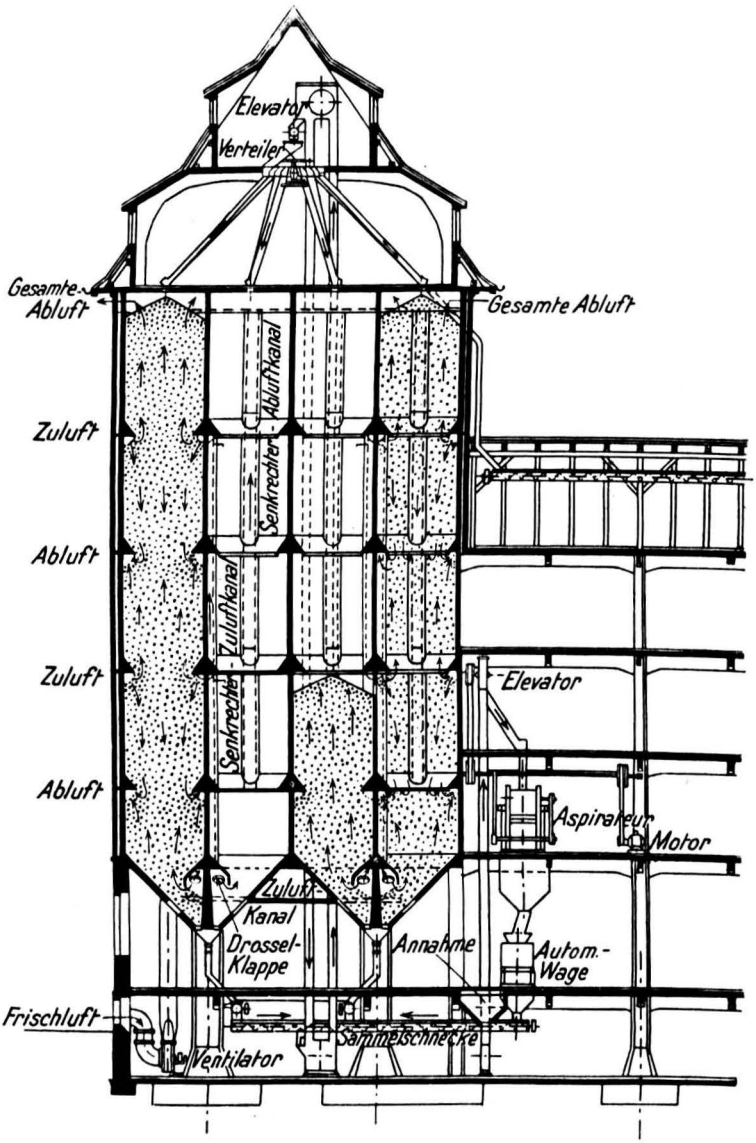


Abb. 13. Siloanlage System Schulz und Kling.

ist die Einrichtung getroffen, die Luft in verschiedenen Höhen einströmen zu lassen, und sie zu zwingen, stets gleich hohe Schichten,

welche etwa 3,5—4 m betragen, zu durchströmen. Die Zuführung erfolgt von dem Hauptkanal, der sich unter den Silotrichtern befindet.

Unter diesen Lagerungs- und Behandlungsverhältnissen ist es möglich, Getreide mit seinem natürlichen Wassergehalt, falls er nicht gar zu hoch ist, ohne daß es erst vorgetrocknet zu werden braucht, einzulagern und gesund zu erhalten. Ausreichende Erfahrungen darüber, daß auch ohne Gefährdung eine Übersommerung stattfinden kann, liegen indes noch nicht vor.

D. Förderanlagen.

Für die Förderung des Getreides vom Zufuhrmittel (Wagen oder Schiff) bis zur Lagerstelle kommen verschiedene Beförderungsmittel in Betracht. Teils ist es Druckluft oder Saugluft, teils das Becherwerk, die Schüttelrinne, die Schnecke oder das Band, teils die Winde, der Fahrstuhl oder Greifer, welche die Beförderung auf den Boden oder in das Silo übernehmen. Welche von diesen Beförderungsarten jeweils bei einer Anlage zu wählen ist, hängt von der Länge des Förderweges, von der Förderrichtung, der zweckmäßigsten Anpassung an örtliche und räumliche Verhältnisse und anderen Umständen ab.

Von den für die Aufwärtsbeförderung allein in Betracht kommenden Förderanlagen (Becherwerk und Luftförderung), ist die erstere (nach Hoffmann) zwar die billigere, steht aber in vieler Hinsicht der zweiten nach. Diese hat überdies den Vorteil, daß sie wenig bewegliche Teile besitzt, sehr betriebssicher ist, reinlich arbeitet, da Reste von Getreide auf dem Förderweg, im Unterschied zum Becherwerk, nicht zurückbleiben. Einer der größten Vorteile ist aber der, daß man das Getreide ohne Zuhilfenahme der Handarbeit aus den entferntesten Teilen und Winkeln von Wagen oder Schiff aussaugen kann. Zu übersehen ist ferner auch nicht dabei, daß die pneumatische Beförderung bis zu einem gewissen Grade kühlend und trocknend auf das Getreide wirkt, eventuell Pilze mit fortnimmt und damit zur Erhöhung der Lagerfestigkeit beiträgt, unter gewissen Umständen sogar auch vorhandenen Dumpfgeruch beseitigt. Schließlich spricht auch der große Vorteil zugunsten der Luftbeförderung mit, daß eine weitgehende Entstaubung und Reinigung von Spreu, Grannen, leichterem Unkraut damit erzielt wird. Die gegen die Luftbeförderung verschiedentlich erhobenen Bedenken, daß unter der Wirkung der Reibung an den Wandungen des Förderrohrs unter Umständen die Keimlinge beschädigt werden, können jedenfalls auf Grund jahrelanger Erfahrungen bezüglich der Gerste als ungerechtfertigt angesehen werden, was wohl damit zu erklären ist, daß die Spelze einen ausreichenden Schutzmantel bildet.

Der Luftweg als Beförderungsmittel dient in ausgezeichneter Weise zur Umlagerung von einem Boden zum anderen, sowohl bei Böden

im gleichen Stockwerk, als auch bei solchen, die höher oder niedriger liegen.

Die Anwendung von Druckluft eignet sich weniger als die von Saugluft. Die Saugluftanlage arbeitet in der Weise, daß die der Luftpumpe durch Filter (Schlauchfilter bzw. Wasserfilter) zugeführte, von Staub befreite Luft das Getreide mit dem verdünnten Luftstrom einem geschlossenen als Abnehmer dienenden Behälter zuleitet. Der Behälter ist mit einem Staubfänger und einer, an den trichterförmigen Auslauf angeschlossenen, aus mehreren Kammern bestehenden, langsam sich drehen-

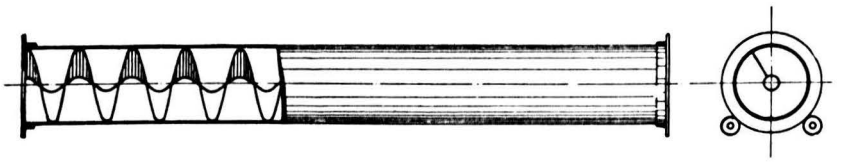


Abb. 14. Förderrohr. (G. Luther, Braunschweig.)

den Schleuse versehen. Das Getreide fällt infolge der Verlangsamung der Luftgeschwindigkeit aus dem Rohr heraus in die Schleuse, und wird entsprechend der Drehung aus den einzelnen Kammern abgeführt. Das aus der Schleuse heraustretende Getreide kann dann eventuell unter Benutzung von Druckluft je nach Bedarf in für die Lagerung bestimmte Räume fortgeleitet werden.

Für die Förderung in horizontaler Richtung und für die Förderung in geringer Steigung benutzt man auch Schnecken, Schüttelrinnen und -Bänder. Da es bei Anwendung von Schnecken unvermeidlich

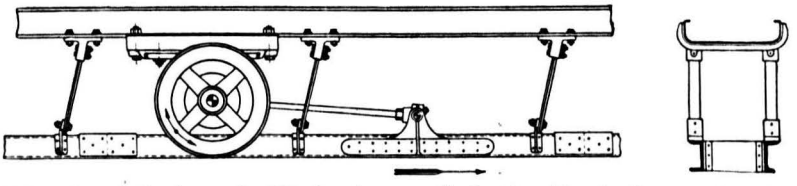


Abb. 15. Schwingende Förderrinne. (G. Luther A.-G. Braunschweig.)

ist, daß das Fördergut leicht beschädigt wird, Staub, Spelzen und Bruchteile vom Korn in der Rinne bleiben, Verstopfungen nicht immer vermieden werden können, der Kraftverbrauch groß, der mechanische Wirkungsgrad aber gering ist, die Schnecke auch nur für kurze Förderanlagen geeignet ist, wird das Arbeiten mit Schnecken wenig wirtschaftlich.

Im Unterschied zur Schnecke (Abb. 14) ist die Schüttelrinne (Abb. 15) in der Anlage und der Unterhaltung billig, und ihre Betriebssicherheit groß.

Das Band (Gurt), welches, sofern mehrere im Zickzacksystem vereinigt sind, in ziemlich ansteigender Richtung zu fördern vermag, ist

ein bequemes Mittel zur Förderung auf weite Strecken, zumal es wenig Kraft gebraucht, und einen großen Wirkungsgrad besitzt. Es läuft als Band ohne Ende über Rollen. Die Zuführung des Getreides zum Band geschieht mittels besonderer Vorrichtungen, wie Schuh oder Zulaufkasten, die Abnahme vermittels eines Abstreichbrettes oder einer Abwurfvorrichtung an der jeweils bestimmten Stelle.

Greifer, welche in Verbindung mit einem Drehkran zu arbeiten pflegen, dienen namentlich für die Getreidebeförderung vom Schiff zu den Speicher- bzw. Siloanlagen. Gegen ihre Anwendung könnte man Bedenken haben, da man meinen müßte, daß erhebliche Kornbeschädigungen dabei vorkommen sollten. Die praktischen Erfahrungen bringen indes, wie den Hoffmann schen Ausführungen zu entnehmen ist, keine Bestätigung dafür.

E. Lagerschädlinge.

Gleich wie die Gerste auf dem Halm schweren Schädigungen ausgesetzt ist, so hat die Gerste auf dem Gerstenboden auch Feinde, welche unter Umständen verheerende Wirkungen ausüben können. Während auf dem Felde die Schäden hauptsächlich aber von pflanzlichen Para-

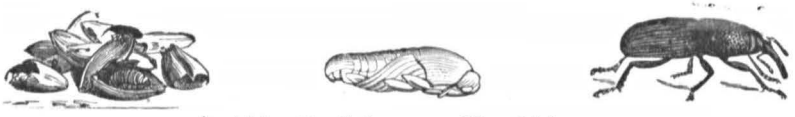


Abb. 16. Schwarzer Kornkäfer.

siten hervorgebracht werden, sind es neben mikrobiologischen pflanzlichen Schädlingen besonders tierische, welche die Gerste auf dem Boden heimsuchen. Es kommen namentlich zwei Arten in Betracht, welche als gefürchtete Feinde anzusehen sind. Einmal der Kornkäfer und sodann die Kornmotte, bzw. deren Raupe.

1. Unter der Gruppe der Kornkäfer, von denen u. a. die Spezies Calandra granaria (Sitophilus granarius) der Khaprakäfer, der Getreideschmalkäfer (Silvanus frumentarius) und tribolium ferrugineum zu nennen sind, die auch die Malzlager nicht verschonen, tritt der schwarze Kornkäfer (Abb. 16) (Calandra granaria) auch Kornrüßler oder Kornkrebs genannt, besonders hervor. Von bräunlicher bzw. schwarzer Farbe, bis zu ½ cm lang, sehr beweglich, ist er ungeheurer Vermehrung fähig. Das Weibchen des Käfers legt nach Anbohrung in das Korn 1—3 Eier, aus denen nach wenigen Tagen die Larve herausschlüpft. Sie frißt sich tiefer in das Korn hinein und höhlt es schließlich vollständig aus. Die Larve verpuppt sich alsdann und nach kurzer Zeit kommt der Käfer zur Welt, welcher das Korn an der Spitze oder am Keimlingsende anbohrt und nun herausschlüpft. Dieser Kreislauf

vom Käfer über die Larve und zum neuen Käfer vollzieht sich innerhalb der Zeit vom Frühjahr bis zum Herbst zweimal, und dabei vermag jedes Weibchen (Annahme 50% Weibchen) mehr als 100 Eier zu legen, so daß von einem einzigen Exemplar während des Sommers bis zu 10 000 Käfer erzeugt, und ebensoviel Körner angebohrt bzw. angefressen werden können. Käfer und Larven (Maden) sind nur in dieser Zeit vom Frühjahr bis Herbst gefährlich. In den anderen Monaten liegt der Käfer ruhig. Nach dem Aufscheuchen bewegt er sich nur träge und richtet auch kaum nennenswerten Schaden an. Licht meidet er, da er dagegen außerordentlich empfindlich ist. Auch jede Bewegung des Kornhaufens ist ihm unangenehm. Tritt sie ein, so ergreift er sogleich die Flucht.

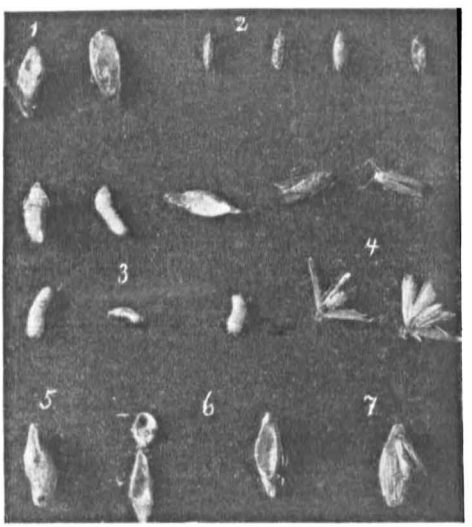


Abb. 17. Kornmotte.

Der Kornkäfer hat einen Feind in der Schlupfwespe, welche die Körner ansticht, in denen die Käferlarven liegen. Dort legt sie die Eier hinein, und sticht auch selbst die Larven des Käfers an, in welche sie ebenfalls ihre Eier hineinlegt. Aus den Eiern entwickelt sich dann eine Larve, welche die Larve des Kornkäfers auffrißt.

2. Ein zweiter Feind ist die Kornmotte (Tinea granella) (Abb. 17). Noch mehr als die Gerste bevorzugt sie indes das Malz als ihr Tätigkeitsfeld. In Größe und Farbe fast kaum von einem Malzkorn unterschieden, finden wir in ihr einen der typischsten Fälle der Mimmikry. Erst durch Aufscheuchen kann man erkennen, ob Motten vorhanden sind, zumal sie sich am Tage ruhig verhalten, und erst mit einbrechender Dunkelheit lebendig werden. Aus den Eiern der Motte entwickeln sich die Raupen, welche die Körner anfressen und zu Häufchen umspinnen. Sie fressen sich schließlich auch in das Korn hinein und höhlen es mehr oder minder weitgehend aus. Die Raupe verpuppt sich im Frühjahr und nach kurzer Zeit schlüpft aus der Raupe der Schmetterling heraus, der von neuem Eier legt, so daß das Spiel in gleicher Weise sich im nächsten Jahr wiederholt. Die Raupe geht hauptsächlich an Körner, welche oben im Haufen an den Wänden liegen, und verspinnt sie nester- oder flockenartig. Die Nesterbildung wird meist erst kenntlich, wenn man die Haufen umzuschaufeln oder

fortzuschaffen beginnt. Wo die Ränder des Haufens die Wand berührten, hängen dann kleinere oder größere Knäuel, bestehend aus angefressenen, von den Raupen versponnenen Körnern, in denen sich lebende oder tote Raupen befinden.

Ähnlich ist es bei Korn, das längere Zeit in Säcken steht. Hier verspinnen die Raupen gewöhnlich in den Falten der Säcke Körner mit den Sackfasern.

Der Kornkäfer sowie die Maden der Kornmotte und auch diese selbst werden durch altes Getreide von infizierten Böden eingeschleppt. Frisches Getreide meidet das Ungeziefer. Da es in den Fugen und Ritzen von Balken und Brettern schwer erreichbare Schlupfwinkel hat, ist es schwer ausrottbar, besonders auf alten Gerstenböden. Von hier dringt es in die Haufen. Wird nun ein Boden niemals frei gemacht von Korn, und kann man die Ritzen und Spalten nicht völlig verkitten, dann schleppt sich die Brut von Jahr zu Jahr weiter.

Die Gefahr der Einschleppung ist besonders groß bei der Anlieferung von alter Gerste; und in vielen Fällen sind es die Böden der Landwirte, von denen das Ungeziefer eingeschleppt wird, da der Landwirt gezwungen ist, gewisse Vorräte vom alten Jahr in das neue mit hinüberzunehmen, um ausreichende Mengen Futter für das Vieh zur Verfügung zu haben. So findet eine ständige Übertragung an Eiern, Larven und Käfern statt.

F. Schädlingsbekämpfung.

Wegen dieser großen Ungeziefergefahr ist es in jedem Falle ratsam, die Gerstenböden sowie Malzböden zum Herbst leer zu machen und sie einer gründlichen Reinigung und Desinfektion zu unterwerfen. Es ist auch erwünscht, die Böden baulich so einzurichten, daß Fugen und Risse im Holz und Mauerwerk nicht zu Schlupfwinkeln werden. Die Wände sollen glatt verputzt und die Decken fest verstrichen sein; bei vorhandenen Holzbalken und Trägern sind die Risse sorgfältig zu verkitten. Auch Risse und Spalten in Brettern hölzerner Silos, und solche, die als Decken und Dachträger dienen, sind der Reinigung zu unterziehen. Am besten ist, wenn beim Bau Holzbodenbeläge, Holzverschläge und Holzbalken nach Möglichkeit vermieden werden.

Nach gründlicher Besenreinigung sind dann Wände und Decken zu kalken und mit besonderen Desinfektionsmitteln zu behandeln. Ein Ausschwefeln ist nur im beschränkten Maße wirksam. Größere Wirkung erreicht man mit Anilinöl, Eryl und Antikalandrin, mit denen Wände und Decken zwei- bis dreimal hintereinander nach mehrtägigen Pausen bespritzt werden. Die Brut der Kornkäfer stirbt zwar nicht unmittelbar, aber im Verlauf einiger Tage nach der Behandlung ab. Vorsicht ist bei Anwendung namentlich des Anilinöls insofern zu gebrauchen, als es bei längerer Einwirkung auf den menschlichen Organismus Be-

täubungen hervorrufen kann. Es ist deshalb geboten, die Anordnung zu treffen, daß der mit dem Spritzen Beauftragte nach etwa ½ bis 1 Stunde die Arbeit aussetzt, den Raum verläßt und sich einige Zeit im Freien bewegt, ehe er von Neuem die Arbeit wieder aufnimmt.

Die Beseitigung des Ungeziefers aus schon befallenen Gerste- oder Malzhaufen ist vielfach ein Problem, dessen Lösung nicht geringe Schwierigkeiten macht und in vielen Fällen von dem erwünschten Erfolg nicht begleitet ist. Da der Kornkäfer nur erst im Frühjahr lebendig wird, im Winter sich aber ruhig verhält, sind die Verheerungen durch ihn während der Hauptzeit der Mälzung ohne jeden Belang. Aber mit Beginn der wärmeren Jahreszeit, wo das Wiedererwachen und die Vermehrungstätigkeit einsetzt, darf man nichts versäumen, um befallene Haufen von dem Käfer zu reinigen.

Der Käfer scheut jede Störung, er weicht, sobald mit dem Umschaufeln oder mit der Fortbewegung des Haufens begonnen wird. In ständig bewegten Haufen hält er sich nicht. Es sind deshalb Getreidespeicher mit Rieselanlagen und geeigneten Silos allermeist sicher vor der Käferplage. Das Getreide, welches von Stockwerk zu Stockwerk rieselt, duldet infolge dieser ununterbrochenen Bewegung Käfer nicht. Infolgedessen ist auch das Trieuren ein sehr wirksames Mittel, den Käfer zu verscheuchen. Da er sich dabei, wie bei jeder Störung, tot stellt, so können die durch die Gerstenputze hindurchfallenden Käfer bequem mit Besen und Schaufel fortgeschafft werden, ehe sie wieder aus dem Scheintot erwachen und mit größter Geschwindigkeit entfliehen. Das durch die Putze gegangene Getreide soll man deshalb möglichst in einem anderen Raum lagern, damit die Käfer nicht gleich wieder ihre Zuflucht dorthin nehmen können.

Wenn außerdem die Möglichkeit vorhanden ist, die befallene Gerste zu vermälzen, so soll es schleunigst geschehen, ehe sich die Käfer zu sehr vermehrt haben, denn dann üben sie auch schon ihren unheilvollen Einfluß auf den Keimling aus, welcher unter der Wirkung der im Haufen gestauten Wärme und der von den unzähligen Käfern erzeugten Umsetzungsstoffe zugrunde geht. Ein großer Teil der Käfer geht beim Weichen mit dem Überlaufwasser fort, ein anderer Teil sucht sich durch Heraufkriechen an den Wandungen des Weichstocks aus dem nassen Element zu retten. Es heißt deshalb aufpassen, um das Hinüberkriechen über den Rand zu verhindern. Die Käfer gehen bei der Weiche nur zu einem kleinen Teil zugrunde. Sie halten sich am Leben, bis die Gerste zum Ausweichen kommt, und werden, sobald die Haufen auf den Tennen aufgetragen sind, wieder lebendig. Sie kriechen aus dem Naßhaufen heraus und wandern, allerdings erheblich geschwächt, den dunkelsten Ecken der Tenne zu, wo sie sich in Haufen festsetzen. Schnell muß der Mälzer zur Hand sein, die Haufen in die Schaufel oder in den Eimer fegen und in die Feuerung schütten.

Hüten muß man sich davor, Gerstenhaufen, welche mit Käfern besetzt sind, zum Übersommern für die erste Vermälzung im Herbst liegen zu lassen. Die Vermehrung der Käfer kann dann, trotz aller größter Bemühungen, nicht verhindert und schließlich die Gefahr von dem Haufen nicht abgewandt werden, daß er unter der Wirkung der ungeheuren Vermehrung bei gleichzeitiger Erwärmung für die Vermälzung völlig ungeeignet wird.

Ist der zum Übersommern bestimmte Vorrat nicht zu groß, dann kann man auch versuchen, die Gerste zu darren, um die Käfer durch die Hitze abzutöten. Bei zu großen Mengen dauert jedoch der Darrprozeß zu lange. Um zu verhindern, daß während des Darrens die Käfer, wie es tatsächlich der Fall ist, vor der Hitze entweichen, soll man die Gerste nicht lose auftragen, sondern soll sie in Säcke füllen und diese gut verschnüren. Die Käfer wandern mit der Erhöhung der Temperatur in die Mitte der Säcke, um der Hitze zu entgehen, und verfallen hier dann dem Hitzetod. Das Darren erweist sich auch als das beste Mittel zur Vernichtung von Kornmottenraupen und anderen Larven bzw. Maden.

Empfohlen wird auch das Auslegen von Fanghaufen an verdunkelten Stellen der Böden, in welche die Käfer bei Bearbeitung der infizierten Haufen einwandern. Aus dem Fanghaufen kann man dann die Käfer absieben, schnell zusammenfegen und verbrennen. Unter Umständen wird es aber erforderlich, noch radikaler zu verfahren, und die Fanghaufen einschließlich der Gerste gleich in die Feuerung zu werfen.

Statt mechanischer Mittel kann man schließlich mit chemischen Mitteln dem Ungeziefer im Haufen mit Erfolg zu Leibe gehen. Besonders wirksam hat sich die Anwendung von Schwefelkohlenstoff erwiesen, wobei indes große Vorsicht wegen der Feuergefährlichkeit zu gebrauchen ist. Man stellt auf den befallenen Haufen eine flache Schale, bei größeren Haufen einige davon, und füllt sie mit Schwefelkohlenstoff. Dieser verdunstet in kurzer Zeit, das Gas sinkt wegen seiner großen Schwere in die Haufen und verjagt die Käfer. Durch ausgelegte Fanghaufen oder einen kleinen Kornwall, den man in einiger Entfernung um den Haufen gezogen hat, fängt man die Käfer ein. Zu beachten ist allerdings bei diesem Verfahren, daß der Schwefelkohlenstoff sogleich nach der Anwendung aus den Haufen entfernt werden muß, was durch mehrmaliges Umschaufeln, oder durch Putzen, oder direkte Umlagerung auf einen anderen Boden geschehen kann. Eine schädliche Wirkung auf den Keimling entfällt dann dadurch.

Zur Vernichtung der Larven, Raupen und Eier reicht indes die Behandlung mit Schwefelkohlenstoff nicht aus. Das wirksamste Mittel ist allein das Darren, bei dem man bis zu einer Höchsttemperatur von etwa 55° C (Luft gemessen), gehen muß, um volle Wirkung zu erzielen. Damit ist allerdings wieder die Gefahr verbunden, daß die hohe Temperatur schädigend auf den Keimling einwirken kann.

III. Gerstenarten.

a) Zweizeilige Gersten.

Als Braugersten kommen für unsere mitteleuropäischen Verhältnisse, und ganz besonders für Deutschland und Österreich-Ungarn nur die zweizeiligen Sommergersten in Frage. Sie besitzen alle diejenigen Eigenschaften in vollkommenstem Maße, welche sie für die Bierbereitung besonders geeignet machen. Die vier- bzw. sechszeiligen Gersten vereinigen derartige Werteigenschaften nur in vermindertem Maße und

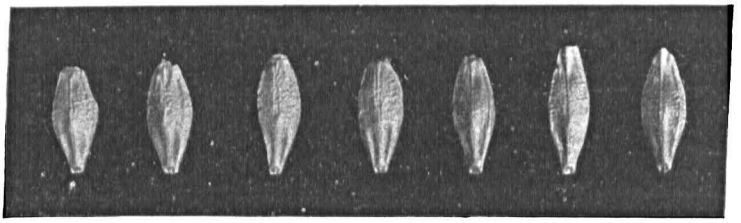


Abb. 18. Nutansform. Körner von Chevalier-Gerste, oval. An der Basis die charakteristisch schräge Fläche.

werden deshalb in diesen Ländern für Brauzwecke nicht benutzt, es sei denn, daß in Jahren unzureichender Gerstenernten in einzelnen Fällen ausnahmsweise eine Mitverwendung stattfindet. In anderen Ländern werden sie indes in nicht unerheblichem Maße neben der zweizeiligen Gerste für die Bierbereitung herangezogen.

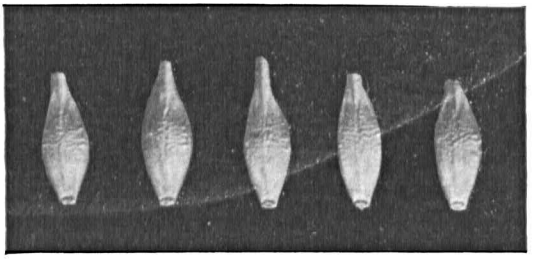


Abb. 19. Erectumform. Körner von Imperial-Gerste. An der Basis die charakteristische Querfurche (im Bild durch den schwach gekrümmten dunklen schmalen Strich kenntlich).

Von den zweizeiligen Gersten werden hauptsächlich drei Arten gebaut. Chevalier-Gerste, Landgerste und Imperialgerste. Die Chevaliergerste und die Landgerste gehören zu der Form hordeum sativum nutans, die Imperialgerste zu der Form hordeum sativum erectum. Die Merkmale der Nutansform bestehen (nach Neergard und Atterberg) in einer kleinen, schrägen Gleitfläche an der Basis der Rückseite des Kornes (Abb. 18), der Erectumform in einer unmittelbar oberhalb der Basis befindlichen Querfurche, bzw. Wulstbildung an der Basis selbst (Abb. 19 und 20). Bei der Erectumform ist die Länge der Ährenglieder im all-

gemeinen kürzer (2,1—2,8 mm) als bei der Nutansform (2,8—4,0 mm). Die der gemeinsamen Nutansform angehörige Chevalier- und Landgerste kennzeichnen sich in der Weise, daß die Basalborste und Schüppchen bei der Chevalier-Gerste schwach und kurz behaart (Abb. 21), Basalborste und Schüppchen bei der Landgerste aber meist lang behaart sind (Abb. 22). Diese sowohl, wie die durch die Art der Basis gegebenen Kennzeichen sind indes nicht immer eindeutig. Es bestehen Übergänge von der einen Form zur anderen, von der Chevalier-Gerste zur Landgerste, und von der Nutans- zur Erectumform. Einesteils hängt es[1])

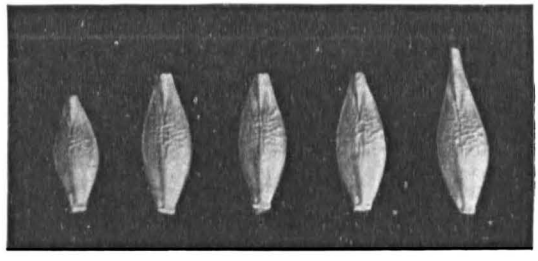


Abb. 20. Erectumform. Körner von Imperial-Gerste.
An der Basis der charakteristische Wulst, der vielfach nur andeutungsweise sichtbar ist.

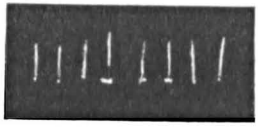


Abb. 21. Basalborsten von Chevalier-Gersten. Sehr gleichmäßig in Größe und Behaarung, schwach behaart, Behaarung ohne Vergrößerung nicht erkennbar.

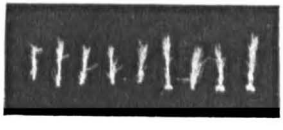


Abb. 22. Basalborsten von Landgersten.
Lang behaart.
Größe und Behaarung sehr gleichmäßig.

von dem Boden und den klimatischen Verhältnissen, andererseits von der Art bzw. Rasse selbst ab, inwieweit diese Merkmale eine größere oder geringere Veränderungsfähigkeit aufweisen. Namentlich zwischen Chevalier- und Landgersten vollziehen sich vielfach Übergänge, so daß unter Umständen eine eindeutige Artbestimmung nicht möglich ist.



Abb. 23. Basalborsten von Imperial-Gersten. Meistens lang behaart, sehr unregelmäßig in Form, Länge und Behaarung, einige ohne Behaarung und abnorm in Form und Größe.

Gleich wie sich am

[1]) U. a. Broili, Über die Unterscheidung zweizeiliger Gerste am Korne. Jena 1906.

Korn Artenmerkmale vorfinden, heben sich auch bei der Ähre von früh an schon Kennzeichen ab. Die Erectumform zeigt eine dicht ge-

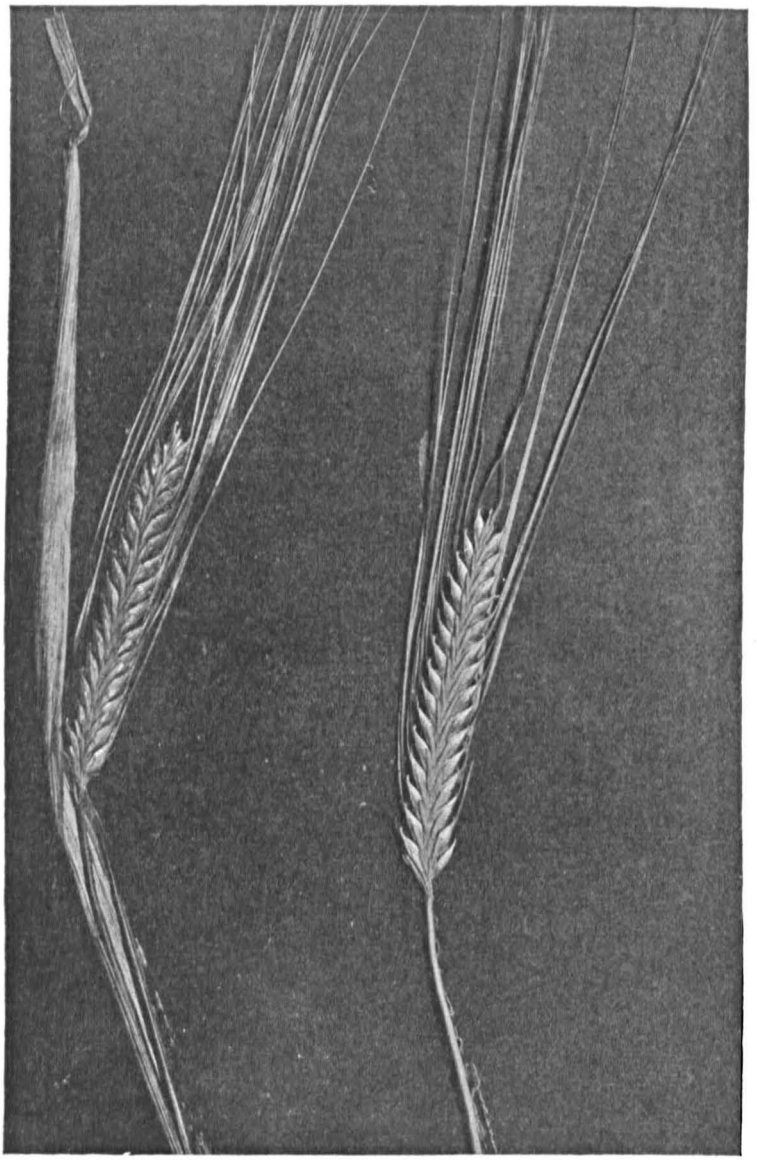


Abb. 24. Erectumform.

drängte, mit dicht aufsitzenden Körnern behaftete Ähre, welche nach oben hin schwach zugespitzt ausläuft (Abb. 21). Die Nutansform da-

gegen zeigt eine lockere mit weit abstehenden Körnern besetzte Ähre, bei welcher die äußere Begrenzungslinie parallel verläuft (Abb. 25).

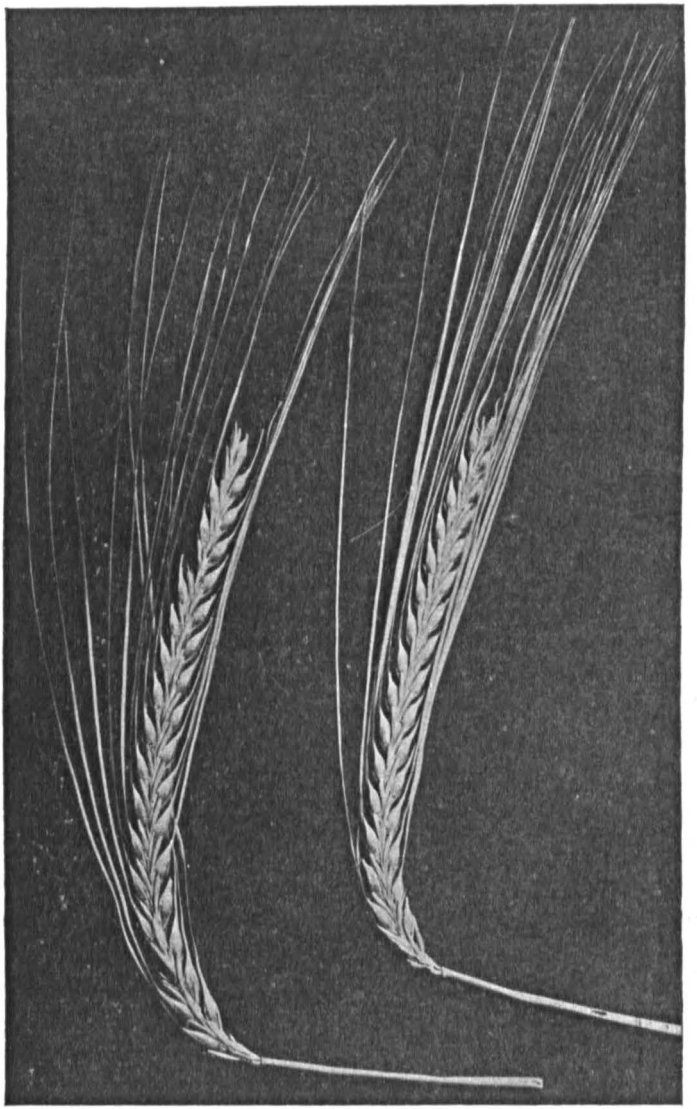


Abb. 25. Nutansform. Goldenkorn (Chevalier-Gerste). Natürliche Haltung.

Alle drei Arten liefern bei geeignetem Boden, bei sachgemäßer Saat und Düngung und unter erforderlichen, günstigen Witterungsverhältnissen während der Entwicklung und Reife edelste Braugersten.

Chevalier-Gerste, welche früher am meisten angebaut wurde, da man sie wegen ihrer Spelzenfeinheit, Kornform usw. den anderen gegenüber für überlegen hielt, ist in jüngster Zeit durch die veredelte Landgerste ziemlich stark in den Hintergrund gedrängt. Man hat gefunden, daß sie gegen stärkere Stickstoffdüngungen empfindlicher als die Landgerste ist, welche nicht so leicht zur Lagerung kommt, sondern selbst bei reichlicher Düngung weitgehende Standfestigkeit besitzt. Das ist ein großer Vorzug, der sich besonders in nassen Jahren herausstellt.

In der Erectumform, auf welche man anfänglich große Hoffnungen gesetzt hatte, zumal sie ein schönes, großes und feinspelziges Korn liefern kann und auf Ausstellungen in Wettbewerb mit feinsten Chevalier- und Landgersten verschiedentlich den Siegerpreis davontrug, glaubte man gerade eine Braugerste für schweren Boden gefunden zu haben, mußte aber bald erkennen, daß unter der Wirkung reichlicher Düngung und besonders in feuchten Jahren, das Korn durch die Bildung einer übergroßen Form und dicker glatter Spelzen zu leicht ein Aussehen annimmt, welches den Mälzer von vornherein gleich abschreckt und von dem Ankauf zurückhält.

Wenn auch die Imperialgerste verhältnismäßig widerstandsfähig gegen starke Stickstoffaufnahme ist, so nimmt sie doch, sofern eben die Voraussetzungen dafür vorliegen, eine derartig große, plumpe Kornform und dicke, faltenlose Spelzen an, daß sie auch mäßigsten Ansprüchen an Braugerste nicht genügt. Wenn indes alle Faktoren zusammenwirken, um die Ausbildung des Kornes nach der Richtung zu beeinflussen, welche zur Ausbildung hochwertiger Eigenschaften führt, dann sind auch von der Erectumform Ernten zu verzeichnen, welche in qualitativer Hinsicht nicht übertroffen werden können. Solche Verhältnisse gehören aber nicht zum Durchschnitt; sie kommen seltener als öfter vor, und das hat schließlich die Landwirtschaft veranlaßt, von dem Anbau der Erectumform mehr und mehr abzugehen.

Die Bevorzugteste ist die aus den alten Landgersten durch Auslesezuchten und Kreuzungszüchtung veredelte Landgerste, und die zu derselben Form (Typ) gehörige Hannagerste mit ihren Nachzuchten, wobei man aber auch wieder, wie bei der Edelzucht überhaupt, feststellen muß, daß sich nicht selten nach wenigen Jahren schon Entartungen einstellen, durch welche nicht nur der Gebrauchswert, sondern besonders auch die Ertragsfähigkeit herabgemindert wird. Die Vorliebe für den Anbau von Landgerste wird auch dadurch bestärkt, daß sie mehr wie jede andere, eine längliche Kornform aufweist, worauf der Mälzer großen Wert legt. Besitzt indes diese Eigenschaft im weitgehendsten Maße auch die Chevaliergerste, so findet man doch nicht selten bei gewissen, die Entwicklung besonders begünstigenden Witterungsverhältnissen während des Wachstums, und bei reichlicher Nahrungsaufnahme erhöhte Neigung zur Bildung übermäßig großer, plumper Formen.

Der Mälzer verlangt eine gute Braugerste und hat seine bestimmten Merkmale, an denen er Wert und Eignung erkennt. An sich ist es ohne Bedeutung für ihn, zu welcher Art oder Sorte die angekaufte Gerste gehört. Nur einheitlich muß sie sein, in Größe, Form, Farbe usw., da sich sonst Verschiedenheiten, und zwar unter Umständen sehr erhebliche, in dem Grad der Wasseraufnahme bei der Weiche, im Wachstum bezüglich Bildung der Keime sowie der Enzymentwicklung und Lösung zeigen, welche ungleiche Beschaffenheit des Malzes zur Folge haben.

Da indes die einzelnen Gerstensorten gegen Bodenbeschaffenheit, Klima, Düngung und in der Fruchtfolge sich nicht selten verschieden verhalten, auf dem Halm somit ungleiches Wachstum, ungleiche Reife und ungleiche Kornausbildung zeigen, so ist es unbedingtes Erfordernis, um ein einheitliches Ernteprodukt zu erzielen, sortenreine Saat zum Anbau zu verwenden, und die Sorteneigenarten, bzw. ihre Zugehörigkeit zu den Gruppen der Land-, Chevalier- oder Imperialgerste zu kennen.

Von den drei großen Gerstentypen sind die Landgersten (Nutans-A-Typ) gegen Bodenbeschaffenheit und Klima am wenigsten empfindlich. Sie sind sowohl für den Anbau in den besten Böden höherer Kultur, wie in mittleren und leichteren Böden geeignet, selbst auch in solchen, welche die Bodenfeuchtigkeit nicht lange halten, und in Gebieten, welche leicht Dürreperioden ausgesetzt sind. Allerdings paßt sich nicht jede Sorte ohne weiteres jeder Bodenbeschaffenheit an, aber für die verschiedenen Böden hat man jeweils passende Sorten durch die Zucht herausgefunden, so daß ihr Anbau mit Erfolg betrieben werden kann.

Als Hauptvertreter dieses Typs gelten die in Mähren und Böhmen gebauten Hannagersten. Gleiche Bedeutung haben aber auch schon von diesen abgezüchtete Sorten, sowie aus alten Landgersten, wie Frankengersten und anderen hochgezüchtete Sorten, erlangt, und ein umfangreiches Sortenmaterial für den Anbau geliefert.

Auf leichteren Böden haben sich unter anderen bewährt die verschiedensten Nachzuchten der Hannagerste, ferner Selchower Landgerste, Bethgesgerste Nr. 3, Ackermanns Danubia.

Für mittlere und bessere Böden haben sich besonders Bethges Nr. 2, Ackermanns Isaria und Bavaria, Strengs Frankengerste u. a. als geeignete Braugersten erwiesen[1]).

Von Chevaliergersten (Nutans-C-Typ), welche allgemein tiefgründige Böden höherer Kultur, von milder, lockerer Beschaffenheit und verhältnismäßig mildes Klima verlangen, einerseits unter Frost, andererseits unter Trockenheit leicht leiden, und unter der Wirkung von zu reicher Stickstoffdüngung und Feuchtigkeit leicht zum Lagern kommen, sind als besonders erprobte Sorten zu erwähnen: Heines und Selchower Chevaliergerste, verschiedene Moraviazuchten u. a.

---

[1]) A. Steven, Der deutsche Braugerstenbau.

Mittlere bzw. schwere Böden verlangen die Imperialgersten, welche gegen Trockenheit sehr empfindlich sind, indes verhältnismäßig reichlich Stickstoffdüngung vertragen und selbst reichlichen Niederschlägen gegenüber eine große Widerstandskraft entgegensetzen. Von bewährten Zuchten sind zu nennen: die Goldthorpesorten, Svalöfs Primus und Webskys Silesia u. a.

Im Unterschied zu den Landgersten, welche verhältnismäßig am frühesten reifen, tritt die Reife bei den Imperialgersten verhältnismäßig spät ein, während sie bei den Chevaliergersten im großen und ganzen dazwischen liegt.

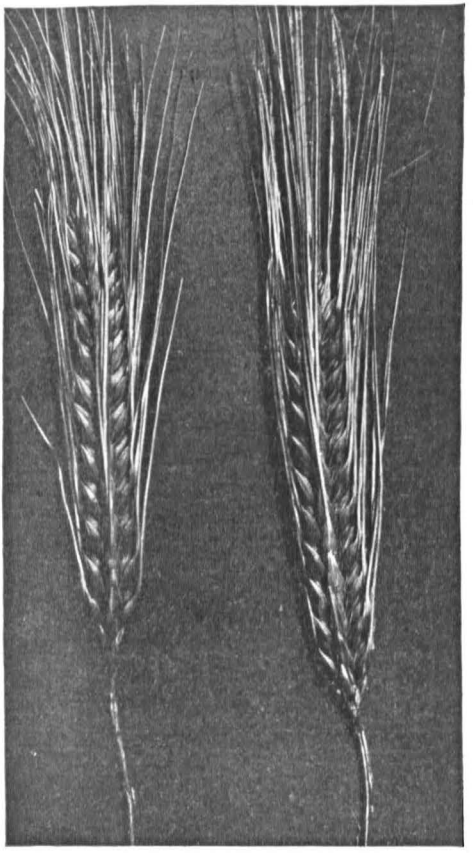


Abb. 26. Sechszeilige Gerste.

b) Vier- bzw. sechszeilige Gersten.

Zu den vier- bzw. sechszeiligen Gersten gehören unsere Wintergersten, sowie fast die sämtlichen in den Mittelmeerländern gebauten Gersten. Infolge des vier- bzw. sechszeiligen Reihenstandes der Ährchen (Abb. 26) sind die Körner bestimmter Reihen schnabelartig gedreht (Abb. 27) und geben damit das charakteristische Merkmal der Gruppe.

Das Korn ist allermeist kleiner als das der zweizeiligen Gerste, erreicht aber unter Umständen an Größe und Schwere selbst gut ausgebildete Sommergerste. Dasselbe gilt für das Hektolitergewicht. Die Spelze ist indes nur selten gekräuselt, zeigt vielmehr glatte, dicke, lederartige Form und läßt sich durch den Entgranner nicht so weitgehend abschlagen, so daß sich die Körner rauh, scharf und stechend greifen. Das drückt sich auch in quantitativer Hinsicht aus, indem sich der Spelzengehalt zwischen 9 und 12%, bei der Sommergerste dagegen zwischen 7,3 und 9% der Trockensubstanz bewegt.

Eigentümlicherweise sind die Wintergersten allgemein eiweißarm. Zum Teil liegt ihr Eiweißgehalt unter der Grenze des Tiefstandes des Eiweißgehaltes der Sommergerste. Gersten zwischen 7 und 8% Eiweiß in der Trockensubstanz kommen verschiedentlich vor. Meistens bewegt sich aber der Eiweißgehalt zwischen 7,5% und etwa 10,5%. Zwischen dem Eiweißgehalt und Stärkegehalt besteht indes keine so enge Beziehung wie bei den Sommergersten, was eben mit der kleineren Körnerform, dem höheren Spelzengehalt und jedenfalls auch höheren Anteil an anderen Ballaststoffen (Zellulose usw.) zusammenhängt. Demzufolge erreicht denn auch das Malz aus Wintergerste nicht den hohen Extraktgehalt eines Malzes aus feiner Sommergerste. Immerhin können Wintergerstenmalze einen Extraktgehalt bis zu 79% in der Trockensubstanz bei Mehlanalysen aufweisen.

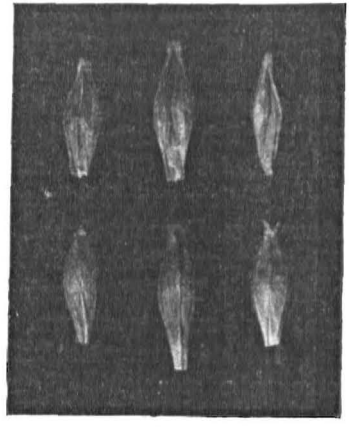


Abb. 27. Körner von sechszeiliger Gerste.
Die mittelsten Körner stammen von den Mittelährchen, die Seitenkörner von den Seitenährchen. Die Körner der Mittelährchen sind stets größer als die aus den Seitenährchen. Die Körner der Seitenährchen sind schwach gedreht.

Die Veredlung der Wintergersten verdient größte Beachtung und Förderung, da die Ernteerträge bis zu einem Viertel und darüber über die höchsten Erträge der Sommergersten hinausgehen können, und da die Neigung zur Aufspeicherung von Eiweiß nur gering ist, so daß der Braugerstenbau eine wesentliche Steigerung erfahren könnte, wenn es gelingt, Sorten zu züchten, welche an Großkörnigkeit und Spelzenfeinheit den Sommergersten nicht nachstehen.

Die Malze aus den vier- bzw. sechszeiligen Gersten werden in gewissen Ländern für die Bierbereitung bevorzugt, wo es darauf ankommt, bei der Mitverwendung erheblicher Mengen Reis bzw. Mais eine ausreichende Läuterschicht für die hemmungslose Abläuterung der Würze zu schaffen. Hier ist das spelzenreiche Korn der sechszeiligen Gerste mehr am Platze als das feinschalige der edlen Sommergerste. Hier wirkt die dicke Spelze zum Teil auch vorteilhaft ausgleichend gegenüber einer gewissen Fadheit und Leere im Geschmack, welche durch die Verarbeitung von Rohfrucht in das Bier hineingetragen werden. Andererseits erhält aber Bier, welches nur aus Malz von vier- bzw. sechszeiliger Gerste hergestellt wird, einen Geschmackseinschlag durch die aus der Spelze herausgelösten, namentlich aus Gerbsäuren bestehenden Stoffe, welcher infolge der Herbheit nicht zur Veredlung sondern zur Qualitätsminderung beiträgt. Das ist auch der Grund, weshalb die vielfachen durch Jahrzehnte

hindurch angestellten Versuche zur Heranziehung der Wintergerste zu Brauzwecken, immer wieder zu einem Mißerfolg geführt haben.

IV. Beurteilung als Brauware.

A. Subjektive Beurteilung.

Für die Beurteilung der Gerste als Brauware hat sich auf Grund praktischer Erfahrungen eine Reihe von Merkmalen als wertbestimmend ergeben, nach denen vor allem der Mälzer die Gerste einzuschätzen pflegt und welche sich dann auch der Handel zueigen machte. Diese durch Auge, Geruch und Tastvermögen wahrnehmbaren Kennzeichen werden durch die (chemische) Bestimmung von Stickstoff- und Stärkegehalt ergänzt und vervollständigt, so daß subjektive und objektive Momente zusammen ein ziemlich sicheres Urteil über den Wert ermöglichen. In subjektiver Hinsicht ist die Gerste auf Farbe, Glanz, Geruch, Spelzenbeschaffenheit, Gleichmäßigkeit, Anteil an Flachgerste und Verunreinigungen, Auswuchs, Druschbeschädigungen, Korngröße und Milde; in objektiver Hinsicht auf Stickstoff, Stärkegehalt, Wassergehalt, Tausendkorngewicht und Hektolitergewicht, sowie Keimfähigkeit, echter und Scheinglasigkeit zu untersuchen.

1. Eine unter günstigster Wirkung gereifte und geerntete Gerste hat eine helle strohgelbe Farbe. Als geschätzteste gilt die lichtstrohgelbe, elfenbein bzw. zart kanariengelbe Farbe. Sie soll sich gleichmäßig über das ganze Korn, von der Basis bis zur Spitze erstrecken. Dann deutet sie daraufhin, daß die Gerste eine milde Beschaffenheit besitzt, und eiweißarm ist. Eine Farbe, welche mehr nach weiß hinübergeht, deutet im allgemeinen auf einen glasigen, wenn auch unter Umständen nur scheinbar glasigen Zustand. Das trifft noch mehr zu, wenn der Farbenton in das bläuliche übergeht; was von der unter der Spelze liegenden Pigmentschicht herrührt.

Manche Tropengersten (sechszeilige) besitzen eine grüne Färbung, die beim Weichen sich noch verstärkt. Sie ist nicht ein Zeichen der Unreife, wie es sonst bei den anderen Gersten der Fall ist, sondern eine Eigenschaft reifer Gerste, welche nach A. J. Brown durch eine blaufärbende Substanz hervorgerufen wird, die in der Aleuronschicht sitzend bei der Überlagerung durch die Spelze einen grünen Farbton erzeugt.

Die fadweiße bzw. weiße Farbe mit bläulichem Unterton findet man meist bei Gersten, welche unter lang anhaltender Trockenheit gereift sind, also auch bei notreifer Gerste. Dunkle Farbe ist im allgemeinen die Folge von reichlicher Beregnung auf dem Halm bzw. nach dem Schnitt. Erdige Bestandteile können es sein, oder stoffliche Veränderungen, unter dem Einfluß von Licht und Feuchtigkeit, namentlich bei starker Stickstoffdüngung, oder von Wucherungen von Pilzen, seien es Bakterien

oder Schimmelpilze, durch welche direkt wie indirekt eine dunkle, mehr oder weniger braune Färbung oder Schwarzspitzigkeit hervorgerufen wird. Als Ursache der Schwarzspitzigkeit tritt vielfach Fusarium herbarum auf. Besonders neigen die Gersten dann dazu, sowie zur dunklen Spelzenfärbung, wenn sie reich mit Eiweiß ernährt, und dann besonders noch in erhöhterem Maße, wenn sie auf dem Felde zur Lagerung gekommen sind. Auf tiefgründigen, reich mit Stickstoff gedüngten Böden sind deshalb die Verhältnisse für die Entstehung hell- bzw. weißfarbiger Gerste ungünstiger als bei milden Böden, namentlich, wenn reichliche Niederschläge während des Wachstums und der Reife fallen, da selbst lagerfeste Gersten leicht dunkle Farbe, vor allem stärkere Färbung an der Basis annehmen. Bei mißfarbigen und besonders wieder bei den schwarzspitzigen Gersten kommt es auch öfters vor, daß sie wenig bodenlagerfest sind, da sie meistens nicht trocken genug eingebracht werden können. Damit hängt es auch zusammen, daß sie keine hohe Keimenergie und keine gute Keimfähigkeit besitzen, weil Pilzwucherungen durch Verschleimung und Verkrustung der Spelzenoberfläche den Luftzutritt zum Keimling hemmen und dieser selbst schon unter der Wirkung der starken Mikrobenwucherung und des überreichlichen Wassergehalts Schaden leidet.

2. Die Gerste soll Glanz zeigen und keine stumpfe Farbe besitzen. Der Glanz ist einerseits die Begleiterscheinung ungestörter, unter günstigster Wetterlage erfolgter Entwicklung, Ausbildung, Reife und Ernte, andererseits das Zeichen einer von ungünstigen Einflüssen nicht berührten Lagerung in Diemen oder Bansen, sowie einer sachgemäßen Behandlung der Gerste nach dem Drusch. Die stumpfe Farbe entsteht durch Veränderung des Gewebes der Spelzen infolge anhaltenden Regens oder durch Niederschlag von erdigen Bestandteilen auf im Schwad liegender Gerste, oder durch Pilzwucherungen und dadurch verursachte Gewebeveränderungen bzw. -zerstörungen, sei es bei der geschnittenen Gerste auf dem Felde, wenn sie zuviel Regen bekommt, sei es bei der Gerste im Stroh im Diemen bzw. Bansen, oder bei der gedroschenen Gerste, wenn sie nicht trocken genug eingefahren ist und zu lange bei hohem Wassergehalt im Stroh, oder auch nach dem Drusch im Haufen, gelegen hat. Glanz ist im allgemeinen bei den hellfarbigen, Stumpfheit mehr bei den dunkelfarbigen Gersten zu finden, wenngleich auch bei hellfarbigen Stumpfheit, und bei dunklen (und eiweißreichen) Gersten Glanz in vielen Fällen festzustellen ist. Stumpfe Farbe ist oft begleitet von mangelhafter Keimfähigkeit, da dieselben Ursachen sich auch in einem Angriff auf den Keimling ausdrücken. Als Begleiterscheinung von Stumpfheit kommt nicht selten Auswuchs vor.

3. Der Geruch der Gerste soll dem von Trockenstroh gleichen. Er soll „gesund" sein. Sofern Mikrobenwucherungen bei der Lagerung im Stroh oder bei der Lagerung auf dem Boden in irgendwie erheblichem Umfange Platz greifen, bildet sich ein dumpfer, muffiger, bzw. ranziger

Geruch (Aspergillus, Mucor, Penicillium; B. butyl. usw.). Selbst schon reichliche Beregnung der geschnittenen Gerste, wenn sie z. B. noch in Puppen auf dem Felde steht, kann einen säuerlichen, dumpfen, teilweise als erdig zu bezeichnenden Geruch hervorbringen. Der dumpfe Geruch läßt sich mehr oder weniger weitgehend durch Lüftung und Trocknung beseitigen.

4. Die Spelze soll zart und dünn sein und vielfache Fältelung aufweisen. Die derbe Spelze ist meist glatt, bzw. zeigt sie nur mäßige Kräuselung. Feine Kräuselung geht meist Hand in Hand mit geringem Spelzengehalt, ist aber nicht in jedem Fall identisch damit, und es kann wohl vorkommen, daß bei reichlicher und feiner Kräuselung der Spelzengehalt nicht niedrig, sondern verhältnismäßig hoch ist; wie andererseits eine glatte Spelze nicht immer auf einen hohen Spelzengehalt schließen läßt. Immerhin ist die derbe Spelze nicht nur dem Volumen nach, sondern auch meist dem Gewicht nach hochanteilig an der Gerstenkornsubstanz. Gewicht und Volumen sind indes nicht ohne weiteres identisch. Es bewegt sich der Spelzengehalt bei vollkörnigen Braugersten zwischen 7 und 9%, bei flachen und namentlich bei Wintergersten zwischen 9 und 12%. Letztere sowohl, wie die flachen Sommergersten besitzen meist nur glatte Spelzen. Auch die nicht ausgereiften und frühreifen Körner sind flach und glatt, während mit zunehmender Reife Füllung des Kornes und Kräuselung der Spelze zunehmen, so daß bei Voll- bzw. Totreife der günstigste Zustand erreicht ist.

Die Forderung von Feinspelzigkeit für edle Gersten ist begründet, da feine Spelzen beim Maischen der aus den betreffenden Gersten hergestellten Malze weniger Stoffe von unedlen geschmacklichen Eigenschaften und oft auch solcher Art, welche verfärbend wirken, abgeben als derbe Spelzen, und somit keinen nachteiligen Einfluß auf das Bier ausüben, während die ungünstige Einwirkung von derben Spelzen auf den Biergeschmack, vor allem bei hellen Bieren, eine allbekannte Tatsache ist, welche mehr und mehr dazu geführt hat, die dickspelzigen Gersten, selbst die Gersten ganzer Gebiete für die Herstellung feiner heller Biere abzulehnen, sofern man darauf verzichtet, beim Weichen sich solcher Hilfsmittel zu bedienen, welche imstande sind, die herbbitteren Geschmacksstoffe und unerwünschten Farbstoffe auch aus den grobspelzigen Gersten weitgehend herauszulösen, so daß diese nunmehr auch für die Bereitung feiner Biere verwendet werden können.

Die Bevorzugung feinspelziger Gersten ist aber auch im allgemeinen dadurch berechtigt, daß mit dem geringen Spelzenanteil der Anteil an wertlosem Ballast verringert und die Möglichkeit für einen höheren Stärkegehalt erhöht wird, wenngleich unmittelbare Beziehungen zwischen Spelzen- und Stärkegehalt, oder auch zwischen Spelzen- und Eiweißgehalt nicht bestehen.

5. Verlangt wird von der Braugerste möglichste Gleichmäßigkeit im Korn, und zwar sowohl in der Größe wie in der Form. Die un-

gleichmäßige Ausbildung kann auf sehr verschiedene Einflüsse zurückgeführt werden. Bekannt ist, daß die Sorten sich vielfach durch Verschiedenartigkeit in Größe und Form unterscheiden. Mischungen von Nutansformen mit Imperialformen z. B. sind für den Fachmann, abgesehen von den besonderen Typenmerkmalen, leicht mit an den unterschiedlichen Korngrößen zu erkennen. Gleichmäßigkeit kann in höchster Vollkommenheit nur in Verbindung mit Sortenreinheit erzielt werden, zumal auch nicht selten Sorten desselben Typs ungleiche Form und Gestaltung aufweisen.

Von wesentlicher Bedeutung für den Ausfall der Gleichmäßigkeit ist die Wahl der Drillweite. Große Drillweite hat große Bestockung, ungleiche und zeitlich verschiedene Halmbildung sowie Ähren- und Kornbildung zur Folge, engere Drillweite führt dagegen zu gleichmäßiger Bestockung, Halm- und Ährenbildung und damit zu gleichmäßiger Kornausbildung. Ungestörtes Wachstum mit der richtigen Verteilung von Sonnenschein und Niederschlägen ist nicht minder erforderlich wie Verschontsein von Lagerung, um eine gleichmäßige Ausbildung herbeizuführen.

Die Forderung auf größtmöglichste Gleichmäßigkeit liegt begründet im Umstand, daß die kleineren und flacheren Körner stärkearm sind, und eine Wertverminderung für die Kaufware bilden. Vor allem aber kommt noch in Betracht, daß Ungleichheiten in Größe und Form eine ungleiche Wasseraufnahme in der Weiche, und damit ungleiche Entwicklung von Wurzel- und Blattkeim, und in Verbindung damit eine ungleiche Ausbildung und Auswirkung der Enzyme zur Folge haben, so daß weder eine gleichmäßige Lösung im Grünmalz noch eine gleichmäßige Beschaffenheit beim Darrmalz, auch unter Umständen keine glatte Verzuckerung und keine vollständige Ausbeutung im Sudhaus zu erreichen ist, was letzten Endes für die Zusammensetzung der Würze und für die Beschaffenheit des Bieres nicht vorteilhaft ist.

Die Bestimmung der Gleichmäßigkeit ist darum eine der wichtigsten Untersuchungen mit für die Beurteilung der Gerste. Sie geschieht vermittels eines dreiteiligen Siebsatzes von bestimmter Schlitzweite (2,8, 2,5, 2,2 mm). Der Wert der Gerste ist um so höher, je mehr der Anteil an auf Sieb I und II verbleibender Gerste beträgt.

6. Braugerste soll frei von Verunreinigungen, halben und sonst durch Drusch verletzten Körnern (Abb. 28) sein. Die Verletzungen können sich in Form von teilweisem oder gänzlichem Abschlagen oder auch im Aufschleißen der Spelzen, namentlich an der Basis des Kornes, bemerkbar machen. Sie sind insofern bedenklich, bzw. nachteilig, als in Verbindung damit auch der Keimling Schaden gelitten haben kann. Gersten, welche sehr trocken in die Dreschmaschine kommen, sind diesen Beschädigungen besonders leicht ausgesetzt, zumal wenn sie hochgradige Spelzenfeinheit besitzen. Auch zu

kurz entgrannte Gersten liebt der Mälzer nicht, weil auch hierin Beschädigungsgefahr des Kornes liegt und weil alle diese Verletzungen, infolge Aufhebung der Widerstandskraft durch Zerstörung des Zellgewebes, zur Überweichung und zur Entwicklung von Pilzen beim Keimen leicht Veranlassung geben.

7. Braugerste soll frei von Auswuchs sein. Da das Vorkommen von ausgewachsenen Körnern meist eine Folge der Einwirkung überreichlicher Niederschläge auf die Gerste nach dem Schnitt ist, sei es, während sie im Schwad gelegen hat oder in Garben zusammengestellt war, sei es auch erst im Diemen, so muß man meist mit Recht daraus auf ungünstige Beeinflussungen des ganzen Gerstenpostens schließen. Diese Einflüsse können sich schon ganz allgemein bemerkbar gemacht haben, unter Umständen aber auch erst im weiteren Verlauf der Lagerung

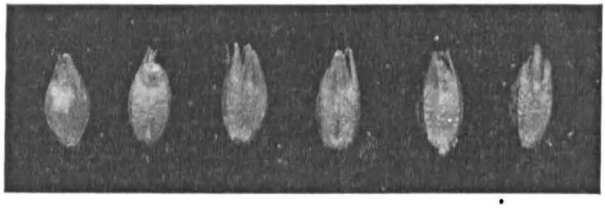


Abb. 28. Durch Drusch stark verletzte Körner.

in die Erscheinung treten. Sie können Dumpfheit, Erhitzung und Schädigung des Keimlings usw. zur Folge gehabt haben oder noch haben. Besonders sind dann Befürchtungen bezüglich schädlicher Eingriffe zu hegen, wenn am Geruch und an stumpfer, gleichmäßig grauer Farbe die ungünstige Beeinflussung schon deutlich wahrnehmbaren Ausdruck findet. Kommt indes Auswuchs vereinzelt bei lichtgelben, hellen und trocknen Gersten vor, was sehr wohl sein kann, dann ist dem weniger Bedeutung beizulegen, da dann mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen ist, daß der Auswuchs nur einem Zufall, vielleicht infolge Eindrückens in die Erde usw. seine Entstehung verdankt. Die ausgewachsenen Körner als solche sind natürlich in ihrem Brauwert verringert, da sie beim Weichen entweder wegen ihres leichten Gewichtes mit der Schwimmgerste abgeschieden werden oder, falls sie unter Wasser bleiben, reichlich Substanz verlieren, auf der Tenne meistens nicht weiter keimen und infolge des besonders beim Weichen hervorgerufenen Zellzerfalls Pilzwucherungen anheimfallen.

8. Gerste von milder Beschaffenheit wird höher bewertet als glasige Gerste. Unter Milde oder Mürbheit versteht man einen verhältnismäßig lockeren Zustand des Endosperms, welcher sich beim Durchbeißen oder Durchschneiden des Korns in dem mehligen Aussehen

der Beiß- bzw. Schnittfläche kenntlich macht. Andererseits ist als glasig solche Gerste anzusprechen, bei welcher der Mehlkörper in seiner Gesamtheit eine glasige, hornartige Beschaffenheit aufweist, was auch in der Schnitt- bzw. Beißfläche zum Ausdruck kommt. Die Glasigkeit kann eine sogenannte dauernde, bzw. echte oder vorübergehende bzw. scheinbare sein. Die echte Glasigkeit bleibt allermeist unverändert, wenn das Korn kurze Zeit, z. B. einige Stunden bis einen Tag geweicht und wieder getrocknet worden ist, während die scheinbare oder unechte Glasigkeit durch kurzzeitiges Weichen mit nachherigem Trocknen in Mürbheit übergeht. Erfahrungsgemäß wachsen Gersten letzterer Art leicht, erhitzen sich auch nicht leicht und bekommen nach verhältnismäßig kurzer bzw. normaler Keimzeit auf der Tenne gleichmäßig gute Lösung. Die echtglasigen oder speckigen Gersten weichen dagegen langsam, kommen erst später auf der Tenne zur Lösung und erreichen dabei nicht denjenigen Lösungsgrad, den man bei anderen Gersten allermeist mühelos erhält; es sei denn, daß man sich der Warmweiche bedient, welche, natürlich mit größter Vorsicht angewandt, die Erzielung eines weitgehenden Mürbheitsgrades ermöglicht. Dabei zeigt das Grünmalzkorn statt der mehligen, mit den Fingern leicht verreibbaren Beschaffenheit, vielfach eine schwer zerteilbare, bei weitgehenderer Lösung eine schmierige, zähe Beschaffenheit.

9. Die echte Glasigkeit ist die Auswirkung eines hohen Gehaltes an Eiweiß, teils an dem, unter der Aleuronschicht abgelagerten sogenannten Reserveeiweiß, namentlich aber an hordeinreichem Plasmaeiweiß (histologisches Eiweiß), und einer dichten Lagerung der Stärkekörner im Endosperm, deren plasmatische Umhüllungen nicht durch Luftkanäle zerrissen sind, sondern in homogener Form die Einbettungsmasse bilden. Da diese eiweißreichen plasmatischen Massen, infolge ihrer großen Zähigkeit, schwierig Wasser aufnehmen, ist auch der Übergang der speckigen in eine mehr oder minder mehlige Beschaffenheit nach der Verdunstung des Wassers vielfach nur in einem verhältnismäßig geringen Ausmaß möglich, weil die Zähigkeit ein Zerreißen der Schichten und die Entstehung von Rissen erschwert. Immerhin sind solche Zustandswandlungen unter besonderen Bedingungen, zum Vorteil der Verarbeitung der Gerste, ohne künstliche Behandlungsmethoden möglich, und zwar dann, wenn diese Gersten kurz vor dem oder nach erfolgtem Schnitt Wechselperioden von Regen und Sonnenschein ausgesetzt sind. Regenreiche Sommer, namentlich in Verbindung mit Regenfällen um die Erntezeit, werden, wie die Erfahrung lehrt, allermeist Gersten mit verhältnismäßig mildem, lockerem Endosperm hervorbringen, selbst, wenn sie ziemlich eiweißreich sind.

Bei vorübergehender Glasigkeit handelt es sich im allgemeinen um schwächere plasmatische Einbettungsmassen von Eiweiß insgesamt, und jedenfalls auch um weniger zähflüssiges Eiweiß.

Wesentlicher sind aber gewisse Kohlehydrate, wie Pentosane usw., welche sich zur Stärke hätten kondensieren können, wenn entsprechende Feuchtigkeit zugeführt würde. Durch eine derartige Annahme läßt sich das häufige Vorkommen von vorübergehender Glasigkeit bei Frühreife infolge großer Trockenheit und selbst bei den in trockenen Klimaten gebauten, meist glasigen Inhalt aufweisenden, trotzdem aber als gute Brauware geschätzten Gersten, zwanglos erklären.

Prior[1]) glaubte auf Grund seiner Versuche folgende Formen der Glasigkeit annehmen zu können:

Eine leichte Form (scheinbare Glasigkeit), welche durch wasserlösliche Nichteiweißstoffe erzeugt wird; eine etwas schwerere Form, welche durch Nichteiweißstoffe erzeugt wird, die in 50%igem Alkohol innerhalb einer sechsstündigen Behandlung gelöst werden; eine dritte, schwerste Form, die absolute Glasigkeit, deren Ursache in dem in 75%igen Alkohol löslichen Hordein gesehen wird. Zur Feststellung dieser verschiedenen Stufen bediente er sich je sechsstündiger Weichzeit bei Temperaturen zwischen 45 und 50° C, und zwar unter Anwendung eines Vakuums, sowohl für die Weiche wie für die darauffolgende Trocknung.

Der lockere, mehlige bzw. mürbe Zustand, den man bei Braugersten am höchsten einschätzt, ist auf weitgehende Bildung von Rissen bzw. Kanälen in der plasmatischen Umhüllungsmasse zurückzuführen. Sie begünstigen die Wasseraufnahme beim Weichen, die Enzymwanderung während des Wachstums, tragen zur frühzeitigen Lösung und zur Bildung der lockeren mehligen Beschaffenheit des Grünmalzkornes bei. Die Entstehung der Risse, eine Folge von wechselnder Einwirkung von Tau bzw. Regen, und Luft bzw. Sonne, tritt in reichlichstem Maße da auf, wo die Beschaffenheit des Plasmas von leicht zerreißbarer Struktur ist. Dies ist vor allem der Fall bei Gersten mit niedrigem Eiweißgehalt, welche zudem zu voller Reife gekommen sind. Es ist deshalb keineswegs ein Fehler, vielmehr ein Vorteil, die Gerste nach dem Schnitt erst einige Zeit im Schwad liegen zu lassen, sofern die Witterungsverhältnisse es ermöglichen.

B. Objektive Beurteilung.

1. Ein hohes Hektolitergewicht schließt keineswegs notwendigerweise ein hohes Tausendkorngewicht ein. Im Gegenteil kann es vorkommen, daß ein hohes Hektolitergewicht einem niedrigen Tausendkorngewicht entspricht. Im allgemeinen aber sind Gersten mit einem hohen Hektolitergewicht als hochwertig anzusprechen, da aus dem hohen

[1]) Allg. Zeitschrift f. Bierbrauerei und Malzfabrikation 1906, Nr. 44/45; 1908, S. 102.

Gewicht auf eine mindestens mittlere Korngröße, eine dichte Lagerung und daraus wieder auf einen geringen Anteil an Spelzen und einen hohen Anteil an Wertbestandteilen geschlossen werden kann. Andererseits entspricht ein niedriges Hektolitergewicht gewöhnlich einem niedrigen Tausendkorngewicht, abgesehen von Fällen besonderer Art, z. B. bei sehr schlechter Entgrannung, wodurch selbst verhältnismäßig schwere Gersten ein niedriges Hektolitergewicht annehmen können.

Gersten, wenn sie als Braugersten angesprochen werden sollen, müssen ein Hektolitergewicht von mindestens 66 kg aufweisen. Sie gelten dann als leichte Braugersten. Würde ihr Hektolitergewicht in den Grenzen von 68—70 liegen, könnten sie im allgemeinen als mittelschwere, würde es höher sein, als schwere, und wenn es nahe an 75 kg kommt, was wohl als Maximum anzusehen ist, als sehr schwere gelten, wenn das Hektolitergewicht und das Tausendkorngewicht miteinander in direkter Beziehung ständen.

Die Hektolitergewichtszahlen geben indes nur dann ein einigermaßen anschauliches Bild, wenn die Gersten in sachgemäßer Weise beim Drusch behandelt sind, denn stark gekappte Gersten besitzen ein höheres, schlecht entgrannte dagegen ein niedrigeres Hektolitergewicht. Auch der Wassergehalt ist von Einfluß insofern, als bei trocknen Gersten das Gewicht höher wird als bei feuchten. Eine Wertskala läßt sich auf Grund der Hektolitergewichtszahlen nicht aufstellen, zumal auch die Art des Einschüttens die Sperrigkeit beeinflußt. Immerhin ist die Hektolitergewichtsbestimmung wegen ihrer leichten und schnellen Ausführung für gewisse Zwecke ein Hilfsmittel, welches vorteilhaft verwertet werden kann, wie es z. B. der Fall ist bei unterschiedlicher Zollbehandlung von Brau- und Futtergersten.

2. Mit zunehmender Korngröße tritt der Anteil der wertlosen Spelzen am Gesamtgewicht zurück, so daß der Brauwert wächst. Der Verlust während des Wachstums auf der Tenne ist sowohl bezüglich der Veratmung von Substanz als der Bildung von Keimen bei den großen bzw. schweren Körnern geringer als bei den leichten bzw. kleinen, so daß in verschiedener Hinsicht ein größerer wirtschaftlicher Vorteil mit der Verarbeitung von schweren großkörnigen Gersten verknüpft ist. Gegen allzu großkörnige Gersten haben indes die alten Mälzer erhebliche Bedenken und geben deshalb, sofern ihnen Gersten von mittlerer Korngröße und im übrigen angemessener Beschaffenheit in ausreichendem Maße angeboten werden, diesen den Vorzug. Es wird von ihnen allermeist und in der Tat mit Recht, angeführt, daß die zu schweren Gersten viel längere Weiche benötigen, langsamer wachsen und schwerer zur Auflösung zu bringen sind.

Wenn auch in vielen, vielleicht sogar in sehr vielen Fällen die Erfahrungen nach dieser Richtung gehen, so ist doch die Beziehung zwischen Großkörnigkeit und Schwierigkeit bei der Vermälzung keineswegs eine

regelmäßige oder gar direkte. Sie trifft nur für die Fälle zu, in welchen die Großkörnigkeit mit einem hohen Eiweißgehalt und Speckigkeit verbunden ist. Diese Fälle sind allerdings bei sehr großkörnigen Gersten nicht selten, eher sogar häufig, was man sich auch leicht erklären kann, da schwere Gersten vielfach überernährte Gersten sind, was namentlich bei schwacher Aussaat und großer Drillweite vorkommt, da unter diesen Bedingungen, wegen der großen Reichweite der Wurzeln und der damit verbundenen reichlichen Aufnahme von Stickstoff aus dem Boden, die Erzeugung großkörniger Gersten von hohem Eiweißgehalt stark begünstigt wird.

Es ist deshalb das vielfach gehegte Mißtrauen gegen ausnehmend große Großkörnigkeit wohl verständlich. Indes darf aus dem Vorkommen solcher Fälle keine allgemeine Regel abgeleitet werden, denn andererseits ist es auch wieder Erfahrungssache, daß selbst Gersten von allerschwerstem Gewicht sich ohne Schwierigkeit, ja spielend leicht, in normaler Zeit zu besten, mürben, trockenen Malzen verarbeiten lassen. Es sind das Gersten, welche in der richtigen Weise gedrillt, unter besonders günstigen Verhältnissen bei zusagender Bodenbeschaffenheit und besonders angepaßter Düngung gewachsen und zur Reife gekommen sind. Da an solchen Gersten nun aber bei weitem nicht so viel geerntet wird wie an eiweißreichen großkörnigen, so wird sich das Urteil beim Mälzer über die Eignung besonders schwerer Gersten allermeist mehr im ungünstigen Sinne äußern, und so leicht auch nicht zu beseitigen sein. Wer indes die Gersten vor dem Kauf erst auf ihren Eiweißgehalt hin untersuchen lassen kann, der braucht sich vor der Größe nicht zu fürchten, wenn sie Hand in Hand mit einem niedrigen Eiweißgehalt geht.

Man hat aber auch schon gelernt, großkörnige, eiweißreiche Gersten bis zu einem gewissen Grade zu meistern und aus ihnen verhältnismäßig gute Malze, welche im Sudhaus keine Schwierigkeiten machen, und auch einen ungestörten Gärverlauf ermöglichen, herzustellen, indem man die eiweißlösende Wirkung der peptischen bzw. tryptischen Enzyme durch vorsichtige Anwendung von erwärmtem Weichwasser fördert, und die Bildung von reichlich viel Luftkanälen zwischen den Stärkekörnern begünstigt, so daß eine gute Auflösung bei verhältnismäßig guter Mürbheit erzielt wird.

Trotz alledem sind dem Mälzer auf Grund reichlichster Erfahrung, als der besten Lehrmeisterin, die mittelschweren Gersten die beliebtesten, obgleich sie in bezug auf Stärkewert die schweren nicht ganz erreichen, sofern die letzteren auch in bezug auf Spelzen- und Eiweißgehalt den Ansprüchen an edle Braugersten genügen.

Das Tausendkorngewicht bei Braugersten liegt zwischen 32 und 58 g in Trockensubstanz. Als mittelschwere kann man die Gersten mit einem Gewicht von 35—40 g in Tr. ansehen. Innerhalb dieser Grenzen lassen sich noch von unten nach oben ansteigend Bewertungsfaktoren aufstellen, wie es bei Preisrichtverfahren erforderlich wird.

3. Der Eiweißgehalt der Braugersten schwankt zwischen 7 und 14%. Bei feinen Gersten beträgt er bis zu 11,5%, bei mittelfeinen zwischen 11,5 und 12,5%. Gersten mit mehr als 12,5% gelten als unedel. Der Eiweißgehalt steht, abgesehen von den Mittelwerten in der Spanne, im allgemeinen im umgekehrten Verhältnis zum Stärkewert, wenn in den äußeren Eigenschaften sonst weitgehendste Übereinstimmung besteht; d. h. wenn die Gersten annähernd die gleiche Kornschwere, Kornform und Spelzenbeschaffenheit besitzen. Beziehungen zwischen Eiweiß und Stärke sind aber dann weder mittelbar noch unmittelbar vorhanden, wenn leichten Gersten schwere, Sommergersten aber Wintergersten gegenübergestellt werden. Bei gleichem Eiweißgehalt wird man bei den schweren Gersten auf einen höheren Stärkegehalt schließen können als bei den leichten Gersten. Der Eiweißgehalt kann und wird somit als ein Wertmesser für den Stärkegehalt anzusehen sein, insofern die äußeren Eigenschaften der Gerste mit berücksichtigt werden.

Für die mittleren Eiweißwerte treten diese Beziehungen in irgend wie regelmäßiger Form nicht hervor, da die das Gerstenkorn zusammensetzenden anderen Bestandteile weder zur Stärke noch zum Eiweiß im festen Verhältnis stehen und darum sich in ihren Wirkungen überschneiden können. Wenn man bedenkt, daß der Fettgehalt um 1%, der Mineralstoffgehalt ebenfalls um 1% und der Spelzengehalt bei vollkörnigen Braugersten um 2% abweichen kann, auch der Anteil an Hemizellulose usw. im Korn verschieden ist, so kann man sich erklären, daß durch derartige Abweichungen ein wesentlich verschiedenes Verhältnis zwischen Eiweiß und Stärke zustande kommt.

Diese Abweichungen sind indes insgesamt nicht so groß, als daß sie das Verhältnis von Eiweiß zu Stärke bei den Endgliedern in der Spanne völlig verschieben könnten. Nimmt man eine Gerste (a) mit einem Eiweißgehalt von 7% und stellt sie einer anderen (b) mit 13% Eiweißgehalt gegenüber, so wird Gerste „a" auf jeden Fall stärkereicher sein wie Gerste „b", vorausgesetzt gleiche äußere Beschaffenheit in Größe, Schwere und Spelze. Selbst im ungünstigsten Falle wird das Geltung haben müssen.

Die gesamte Spanne von 7 zu 13 wird aber nun nicht dem Stärkewert zugute kommen, sondern nur demjenigen Teil, welcher abzüglich etwaigen höheren Anteils an Fett, Mineralbestandteilen, Spelzen und Hemizellulosen, übrigbleibt. Sieht man von den Hemizellulosen ab und nimmt für die drei anderen Bestandteile die vorhin angeführten 4%, als ungünstigsten Fall an, so wird die Gerste „a" immer noch $7 - 4 = 3\%$ Stärke mehr besitzen. Bei den Mittelwerten kann indes der Unterschied im Eiweißgehalt völlig durch Verschiebungen im Fett-, Mineralstoff- und Spelzengehalt usw. ausgeglichen werden, so daß die eiweißärmere nicht die stärkereichere ist, sondern eventuell sogar die stärkeärmere.

Gersten mit hohem Eiweißgehalt sind nicht nur ihres geringen Stärkewertes wegen minderwertige Braugersten, sondern stehen auch den eiweißärmeren dadurch nach, daß, wie bei der Besprechung von Speckigkeit und Milde schon ausgeführt worden ist, Weichen und Mälzen nicht den schnellen und glatten Verlauf nehmen, und daß sie ferner durch Bildung eines viel reichlicheren Wurzelgewächses einen größeren Mälzungsschwand ergeben. Sowohl vom wirtschaftlichen Standpunkt aus wie auch vom brautechnischen stehen sie somit den edelen Gersten nach; das gilt in um so höherem Maße, je weiter der Eiweißgehalt über 13% hinausgeht.

Nun ist allerdings der Eiweißgehalt als solcher in seiner gewichtsmäßigen Menge ohne weiteres nicht der allein in Frage kommende Maßstab für die Wertbeurteilung. Es kommt auch auf die Art des Eiweißes [1]) und auf Sitz und Art der Einlagerung desselben im Korninnern an, was insofern von Einfluß ist, als Lösung und Abbau, Durchfurchung und Durchsetzung mit Luftkanälen und damit das Maß der Vorarbeit für die Lockerung des Mehlkörpers in Verbindung steht.

Eiweißreiche Gerste, welche Witterungswechsel von Niederschlägen und Luft, bzw. Sonne weitgehend ausgesetzt war, wird sich zweifelsohne müheloser vermälzen lassen, als andere gleich eiweißreiche, welche einer derartigen vorbereitenden Aufschließung nicht ausgesetzt gewesen ist.

Von Bedeutung ist es nicht minder, ob die plasmatischen Einbettungsmassen gegenüber den Zellagen unter der Aleuronschicht in erhöhterem oder geringerem Maße mit Eiweiß angefüllt sind, und in welcher Weise die die Furche begrenzenden Schichten, in denen sich ebenfalls Eiweiß in größerem Umfang im Plasma anzustauen pflegt, mit Eiweiß überfüllt sind. Lassen die Plasmamassen die peptischen Enzyme leichter durchdringen, dann können auch die unter der Aleuronschicht sitzenden Eiweißmassen eher erreicht und in den Abbau hineingezogen werden.

Wenn auch darüber kein Zweifel besteht, daß eine Gerste um so edler ist, je eiweißärmer sie ist, so besteht doch nicht eine einheitliche Auffassung darüber, daß die edelsten Gersten immer und für jeden Fall die geeignetsten Braugersten darstellen. So wird bezüglich der dunklen (bayerischen) Biere behauptet, daß zur Herstellung ihrer typischen Eigenart sich Gersten von mittlerem Eiweißgehalt besser als ganz edle eignen.

Um eine Erklärung hierfür zu finden, könnte man folgenden Gedankengängen nachgehen: Dunkles Malz soll bekanntlich neben hohem Zuckergehalt ein stärkeres Röstaroma aufweisen. Die Gerste muß deshalb auf der Tenne auf verhältnismäßig langes Gewächs, mit dem eine reichlichere Zuckerbildung verbunden ist, geführt werden, ohne daß der Abbau von Eiweiß über gewisse Grenzen hinausgeht und damit die Gefahr der

[1]) siehe auch Kapitel VII B. V. a (Die Stickstoffkörper in der Gerste).

Überlösung bzw. die Überlösung selbst entsteht, welche die Erzeugung schaumschwacher Biere zur Folge hat. Eiweißarme Gerste, welche sich leicht weicht, kommt früh auf der Tenne zur Lösung, ehe eine reichliche Zuckerbildung eingetreten ist. Sie bringt auf die Darre weder genügend Zucker noch genügend von angemessen abgebauten Eiweißprodukten mit, und besitzt darum auch nicht die Eignung für die Bildung der röstaromatischen, farbegebenden Stoffe. Würde man diese Gerste auf der Tenne zwecks Bildung entsprechender Zuckermengen länger wachsen lassen, würde das unvermeidlich eine überreichliche Eiweißspaltung zur Folge haben, welche wiederum die Erzeugung schaumschwacher Biere zur Folge hätte. Bei Gersten mit nicht so niedrigem Eiweißgehalt ist eine solche Gefahr nicht zu fürchten. Sie vertragen eher die Führung auf längeres Gewächs, ohne daß mit der reichlicheren Zuckerbildung eine Überlösung verbunden ist, bzw. ein übermäßig weiter Eiweißabbau mit seinen gefährlichen Folgen für die Schaumhaltigkeit des Bieres herbeigeführt wird. Es steht aber auch fest, daß die Spelzen nebst den darunter liegenden Schichten, welche die Haupteiweißträger sind, bei der Herstellung dunkler Biere eine wesentliche Rolle spielen. Beide Faktoren wirken farbegebend. Ein höherer Gehalt an beiden wirkt also in diesem Sinne günstig. Die Bevorzugung von Gersten mittleren Eiweißgehaltes gegenüber eiweißarmen wird darum auch aus diesem Grunde verständlich.

Für edle helle Biere gelten diese Gesichtspunkte nicht, da die Tennenführung so geleitet werden kann, daß bei denkbar kürzestem Gewächs eine gute Lösung ohne zu weitem Eiweißabbau erreicht wird. Außerdem hat man es aber auch in der Hand, bei der Würzebereitung den Eiweißabbau einzuschränken. Hier sind eher die verhältnismäßig, aber nicht zu eiweißarmen Gersten am Platze, da die aus diesen bzw. deren Malzen gewonnenen Würzen die geeignetste Voraussetzung für die Bildung nicht leicht ermüdender Hefe und damit für die Herstellung hochvergorener, der Endvergärung nahe kommender, haltbarer Biere bilden. Zu eiweißarme Gersten bringen leicht die Gefahr mit sich, daß die aus ihren Malzen hergestellten Biere in bezug auf Schaumhaltigkeit den Ansprüchen der Kundschaft nicht genügen.

Edelste, ausgesprochen eiweißarme Gersten sind dagegen direkt erforderlich, wenn es sich darum handelt, tropenfeste, durch die Pasteurisation nicht beeinflußbare, haltbare Flaschenbiere herzustellen, da die Haltbarkeit im allerwesentlichsten Umfange, abgesehen von der Art der Eiweißabbauprodukte, von der Menge derselben abhängt.

Mit Rücksicht darauf, daß der Anteil an hellen Bieren in der Gesamtbiererzeugung ein unverhältnismäßig viel größerer ist, als der an dunklen, wird es das Bestreben der Landwirtschaft bleiben müssen, auf die Erzeugung edelster, verhältnismäßig eiweißarmer Gersten hinzuarbeiten, was allerdings nicht zu einer Übertreibung in den Ansprüchen

auf Qualitätsfeinheit führen darf, da die von der Brauindustrie benötigten Mengen solcher Gerste von der Landwirtschaft gar nicht erzeugt werden könnten. Überdies muß die Landwirtschaft darauf bedacht sein, größtmöglichste Erträge zu erzielen, um den Anbau lohnend zu gestalten.

Die Erzielung höchster Erträge ist aber nicht immer mit der Erzielung edelster Qualitäten vereinbar. Dennoch ist an dem Ziel festzuhalten, nach Möglichkeit feinste Gerste bei höchsten Ernteerträgen zu erzeugen, wozu die Ausnutzung aller durch die Wissenschaft und Praxis gewonnenen Erkenntnisse über Bodenbeschaffenheit, Einsaat, Fruchtfolge, Sortenauswahl usw. unbedingt erforderlich ist.

4. Erwünscht ist bei Braugersten eine möglichst vollständige, schnelle und gleichmäßige Keimfähigkeit, welche indes nicht in jedem Falle erreichbar wird. Am günstigsten liegen die Verhältnisse dort, wo die Gerste ohne Witterungsstörungen gereift und geerntet, sodann aber auch in sachgemäßer Weise gedroschen und gelagert worden ist. Auf Witterungsverhältnisse bei Reife und Ernte hat allerdings der Landwirt keinen Einfluß. Unter Umständen hat er auch keinen Einfluß darauf, wenn die geschnittene Gerste im Diemen oder Bansen bezüglich der Keimfähigkeit Schaden leidet. Unter Umständen aber kann es wohl seine Schuld sein, wenn eine solche Schädigung vorkommt. Dagegen hat er das Dreschen in der Hand, und hier muß nun von ihm mit aller Strenge darauf gesehen werden, daß Körner nicht zerschlagen, angeschlagen und am Keimling nicht verletzt werden. Aber auch seitens des Mälzers können Fehler begangen werden, wenn er die Gerste nicht in der richtigen Weise lagert.

Frische Gersten besitzen noch nicht volle Keimfähigkeit, selbst wenn sie unter trockenen Verhältnissen geerntet sind. Sie bedürfen noch einer Nachreife, welche erst je nach den Umständen in einigen bzw. mehreren Wochen beendet ist. Mit Rücksicht hierauf ist es ratsam, die gleich nach der Ernte gedroschene Gerste etwa 4—6 Wochen zu lagern, ehe mit der Vermälzung begonnen wird. Gesunde, trocken geerntete Gerste reift auch im Diemen oder Bansen im Stroh ausreichend nach und bedarf im allgemeinen einer Lagerung zwecks Nachreife auf dem Boden nicht mehr. In gewissen Fällen indes, so z. B. wenn die Gerste zu früh geschnitten worden ist, reicht eine Zeit von mehreren Wochen für die Nachreife, weder bei der Lagerung im Stroh noch auf dem Boden, nicht aus. Namentlich verzögert sich dann die Nachreife im Stroh, da die Verdunstung des Wassers und die Abgabe des Wasserüberschusses, welcher besonders beim Keimling verhältnismäßig groß ist, sich nur langsam vollzieht. Bei Gerste, welche klamm in den Diemen gebracht worden ist, kann es sogar dahin kommen, daß nicht nur die Nachreife sehr zögernd eintritt, sondern der Keimling unter der Wirkung des hohen Wassergehaltes zugrunde geht. Aus alledem erklärt es sich,

daß die Keimfähigkeit ganz allgemein bei Beginn des Mälzungsjahres geringer ist als im weiteren Verlauf desselben.

Der Grund für die geringere Keimfähigkeit frischer Gerste wird auf verschiedene Ursachen zurückgeführt. So will man diese in dem Vorkommen einer wachsähnlichen Masse auf der Spelze sehen, welche anfänglich für Luft und Wasser schwer, bzw. nicht durchlässig sei und erst nach der Trocknung durchlässig werde. Andererseits glaubt man die Ursache auf Verschleimung der Basis des Kornes zurückführen zu müssen, welche ebenfalls keine genügende Durchlässigkeit für Luft und Wasser beim frisch geernteten Korn aufweist und sie auch erst wieder nach erfolgter Trocknung erhält.

Bei dem Vorgang kann schließlich aber auch dem zu hohen Wassergehalt des Keimlings eine entscheidende Rolle zugesprochen werden; zumal damit zu rechnen sein wird, daß die Zellwände noch keine genügende Festigkeit und Widerstandsfähigkeit besitzen. Bei der Weiche findet dann eine derartige Überweichung des Keimlings statt, daß das Zellengerüst den Zusammenhang verliert, eine Zuleitung von Nährstoffen aus dem Endosperm unterbunden wird, die Lebenserhaltung des Embryo erlischt und damit der Keimling zum Absterben kommt. Ist es doch eine allgemeine Beobachtung, daß selbst bei völlig ausgereiften und reichlich lange gelagerten Gersten Überweichungen zur Vernichtung des Keimlings führen. Der frische Keimling ist nun aber im Verhältnis zum Endosperm wasserreicher und wegen seines anderen Aufbaus einer reichlichen Wasseraufnahme viel mehr zugänglich als das Endosperm. Er wird also nicht nur weitgehend überweicht sein, wenn das Endosperm kaum die erforderliche Menge Wasser aufgenommen hat, sondern an dem Übermaß an Wasser schon Zersetzungsvorgängen anheim gefallen sein.

Bei alten, bzw. durch Lagerung nachgereiften Gersten ist ein Ausgleich im Wassergehalt zwischen Keimling und Endosperm eingetreten und der Weichvorgang bringt dann keine Übersättigung mit Wasser bei dem Keimling hervor, selbst wenn die Wasseraufnahme beim Keimling etwas schneller vor sich geht als beim Endosperm.

Es kommt aber nicht allein auf die absolute Keimfähigkeit, sondern auf die Schnelligkeit und Gleichmäßigkeit dabei an, und auch diesbezüglich sind wieder die trocken geernteten Gersten im Vorsprung, bei denen die Keimenergie, d. h. die Keimfähigkeit nach 2 Tagen möglichst nahe der vollen bzw. der überhaupt erreichbaren Keimfähigkeit kommt. Da es nicht selten vorkommt, daß ganze Jahrgänge unter Umständen unter gleichmäßigen, sei es günstigen oder ungünstigen Witterungsverhältnissen geerntet werden, so findet man es oftmals als Jahrgangserscheinung, daß die Keimfähigkeit eine günstige oder ungünstige ist. Der Mälzer sieht sich dann in schlechten Jahren gezwungen, auch solche Gersten zu verarbeiten, welche von ihm in anderen

Jahren abgelehnt worden wären, sei es, daß die absolute Keimfähigkeit unzureichend ist, sei es, daß die Keimenergie niedrig bleibt, die Keimfähigkeit bei einem erheblichen Teil aber erst am 4.—5.—6. ja selbst am 7. Tage erst eintritt. Unter solchen Umständen leistet die künstliche Trocknung wertvolle Dienste, indem sie die Nachreife beschleunigt, so daß sowohl eine erhöhte Keimenergie wie Keimfähigkeit erreicht wird. Auch die Bodenbearbeitung durch Umschaufeln, Rieseln und Lüften wirkt in diesem Sinne günstig. Vorteilhaft kann aber auch eine Behandlung in der Weiche unter Zusatz desinfizierender Mittel wie, z. B. Formaldehyd (1%) werden, durch welche der Mikroben-Panzer, der den Keimling umschließt, vernichtet wird.

Es kommt ganz darauf an, welche Witterungsverhältnisse zur Zeit der Reife und Ernte geherrscht haben und in welchem Umfange dadurch die Keimfähigkeit in Mitleidenschaft gezogen worden ist, um Forderungen bezüglich der Keimfähigkeit seitens des Mälzers zu stellen. Stehen genug gesunde, trockene Gersten in trocknen Jahren zur Verfügung, so wird man mit Recht die Forderungen hoch stellen können und unter Umständen Gersten mit einer Keimfähigkeit von weniger als 95% ablehnen, wenn man solche in ausreichendem Maße mit 98 bis 100% Keimfähigkeit kaufen kann. Andererseits wird man vielleicht Mühe haben, Gersten in ausreichender Menge mit möglichst vollständiger Keimfähigkeit und guter Keimenergie zu bekommen und gezwungen sein, auch auf solche zurückzugreifen, welche einen Prozentsatz von 5—7, ja selbst von mehr Prozent an Ausbleibern aufweisen.

Gerstenkörner, die nicht keimen, sind eine unerwünschte und störende Beigabe, denn vielfach überweichen sie und geben damit Veranlassung zur Schimmelbildung. Durch das Darren werden sie steinhart, beschädigen die Walzen der Schrotmühle und machen unter Umständen Schwierigkeiten bei der Verzuckerung und beim Läutern.

5. Der Wassergehalt der Gerste richtet sich nach der Reife- und Erntewitterung, zudem aber auch nach dem Reifegrad, in welchem der Schnitt der Gerste erfolgt. In klimatisch bevorzugten Gebieten, in welchen zur Erntezeit im allgemeinen trockene Witterung vorzuherrschen pflegt, wie z. B. in Süd-Ost-Europa, besonders aber auch in außereuropäischen südlichen Ländern, erntet man fast durchweg trockene Gersten, deren Wassergehalt etwa 11—14% beträgt. Unter besonders günstigen Witterungsverhältnissen kommt es auch in mitteleuropäischen Landstrichen vor, daß derartig trockene Gersten geerntet werden. In Mittel- und Norddeutschland liegen die Verhältnisse vielfach aber ungünstiger, und es weisen die Gersten aus diesen Gebieten gewöhnlich einen höheren Wassergehalt auf, den man mit Rücksicht auf die hier herrschenden Verhältnisse als normal bezeichnen kann, wenn er zwischen 14 und 16% sich bewegt; vielfach liegt er aber auch höher. Geht er nicht wesentlich darüber hinaus, sondern hält sich noch innerhalb der

Spanne von 16—18%, so kann man eine solche Gerste vielleicht noch nicht einmal als klamm bezeichnen.

In manchen Jahren ist es kaum möglich, Gersten zu erhalten, welche in ihrem Wassergehalt unterhalb dieser Spanne von 16—18% liegen. Das trifft teils für einzelne Anbaugebiete, teils aber auch für ausgedehnte Landstriche und Länder zu. Natürlich sind solche Gersten luftig zu lagern, da unter der Wirkung des hohen Wassergehaltes die Bildung von Schimmel und Bakterien sehr leicht einzutreten pflegt, und zudem der Keimling zugrunde geht, was man in kurzer Zeit beobachten kann, wenn man eine Probe der Gerste in eine Flasche oder Büchse füllt und diese fest verschließt. Übersteigt der Wassergehalt indes die Grenze von etwa 18%, so gilt eine solche Gerste nicht mehr als gesunde, trockene Ware und der Mälzer muß schon sehr überlegen, ob er sich zum Erwerb einer solchen Gerste entschließen soll, da sowohl die Begleit- wie Folgeerscheinungen eines hohen Wassergehaltes verhängnisvoll sein, bzw. werden können.

Wie in dem Abschnitt über Keimfähigkeit schon angeführt wurde, ist der Trockenheitsgrad der Gerste von erheblichem Einfluß darauf. Trockene, d. h. trocken gereifte, und geerntete Gersten besitzen die günstigste Keimfähigkeit und -energie. Je weniger trocken eine Gerste eingefahren und gelagert wird, um so mehr verschiebt sich die Keimfähigkeit nach der ungünstigen Seite. Der sicherste Schutz gegen Schädigung des Keimlings und gegen andere schädliche Einflüsse eines hohen Wassergehaltes ist die Trocknung. Aber auch ein möglichst frühzeitiger Drusch muß vorgenommen werden, wenn die nachteiligen Wirkungen nicht schon im Diemen eintreten sollen.

Daß die Trocknung sowohl auf der Darre wie in besonderen Trocknungsapparaten mit gleich guter Wirkung erfolgen kann, hat die Erfahrung gelehrt. In dem Kapitel „Künstliche Trocknung" sind eingehende Mitteilungen gemacht.

Zu beachten ist, daß mit Rücksicht auf den Wassergehalt auch die Art der Einlagerung der Gerste vorgenommen werden muß. Eine Silolagerung verträgt nur eine trockene Gerste. Es sei denn, daß neuzeitliche, mit starken Zellisolationen und besonderen Lüftungsanlagen versehene Silos benutzt werden, welche die Einlagerung von Gersten mit ihrem natürlichen Wassergehalt, sofern er nicht zu hoch ist, ermöglichen. Für reichlich wasserhaltige Gersten muß unbedingt eine Bodenlagerung erfolgen, und auch hierbei ist wieder zu berücksichtigen, daß bei den weniger trockenen auf jeden Fall eine niedrige Schütthöhe gewählt werden muß und Umschaufeln, verbunden mit möglichst luftigem Wenden, erforderlich ist.

Soll Gerste übersommert werden, so darf dazu nur solche verwandt werden, welche reichlich trocken ist, bzw. falls sie nicht trocken genug war, zuvor durch Darre oder Trockenapparat getrocknet worden ist.

V. Bewertung (Bonitierung).

a) Entwicklung des Bonitierungsbegriffes.

Durch Veranstaltung von Ausstellungen suchte man schon frühzeitig die an Braugersten interessierten Kreise über die Qualitätsanforderungen, welche Mälzer und Brauer stellten, zu unterrichten. Nach den Ausstellungen in Straßburg 1877, Kopenhagen, Brünn usw. war es besonders die internationale Saatgut- und Gerstenausstellung in Magdeburg im Jahre 1884, welche für die Beurteilung der Braugersten entscheidende Bedeutung gewann. Sie gab Maercker[1]) Gelegenheit, sich an Hand des reichhaltigen Materials in exakt wissenschaftlicher Weise mit der Frage der Bewertung zu befassen, und die angewandte Methode, welche eine ausschließliche Handbewertung war, auf ihre Beziehung zu den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Gerste zu untersuchen.

Maercker hatte gerade angefangen, durch Feldversuche den Ursachen des Rückganges der Braugerstenqualität in der Provinz Sachsen, welche einen ausgedehnten, hochentwickelten Braugerstenbau, namentlich von Chevalier-Gerste trieb, nachzugehen und war dabei zum Ergebnis gelangt, daß die Hauptgründe für den Rückgang der früher so außerordentlich hoch bewerteten Qualität in dem Übergang von der engen zur weiten Drillweite, in der starken Einschränkung der Saatgutmenge und in einer ungeeigneten Stickstoffdüngung zu suchen seien. Die Verbesserung der Feldkultur hatte sich in einer Verschlechterung der Qualität ausgewirkt. Die Gerste war ungleicher geworden. Hohe Anteile an schmalen Körnern liefen neben einem hohen Anteil an übergroßen und „plumpen" Körnern einher. Feinkräuselung war der Grobspelzigkeit gewichen und der Stickstoffgehalt hatte eine Zunahme erfahren.

An den Magdeburger Ausstellungsgersten stellte nun Maerker fest, daß die am besten bewerteten Proben auch in chemischer Hinsicht die hochwertigsten waren. Die Handbonitierung, welche sich auch des „Griffes" bediente — eine Methode, welche namentlich von den allermeist als beste Gerstenkenner bekannten Händlern angewandt wurde, und auch jetzt verschiedentlich noch in diesen Kreisen zur Beurteilung benutzt wird — hatte in den äußerlich feinsten Proben auch die stickstoffärmsten erkannt. Er fand damit seine Auffassung von der hohen Bedeutung des Stickstoffgehaltes für die Bewertung in vollem Umfange bestätigt.

Aber noch in anderer Hinsicht war das Ergebnis der Ausstellung von Interesse. Dieselbe Beobachtung bezüglich der zu günstigen Beurteilung der Imperialgerste, wie sie im Verlaufe der späteren Jahre immer wieder gemacht wurde, findet sich auch hier schon vor. Imperialgersten schnitten

[1]) Wochenschrift für Brauerei 1884, S. 618 ff.

ganz im Gegensatz zu den Anschauungen von Mälzern und Brauern durch bestechende Muster am besten ab. Mengenmäßig waren solche hochwertigen Imperialgersten nur in ganz kleinem Umfange zu finden; zum allergrößten Teil wiesen, wie auch jetzt noch, die Imperialgersten derbspelzige, grobe Kornform auf, welche den Beifall des Mälzers nicht fand.

G. Haase[1]), welcher als einer der eifrigsten Vorkämpfer für den Anbau von Imperialgerste in Wort und Schrift auftrat, erklärte das damit, daß mit diesen glänzend auf Ausstellungen abschneidenden Imperialgerstenproben eigentlich nur Saatgutproben zur Schau gelangten, welche von weuigen hervorragenden Landwirten und Züchtern unter besonders günstigen Bedingungen geerntet werden.

Wertvoll ist es auch, an dieser Magdeburger Ausstellung zu erkennen, wie zu jener Zeit schon die Preisrichter sich darüber einig waren, allzu großkörnige Gersten, selbst wenn sie in ihren anderen Eigenschaften die beste Beurteilung erfuhren, nicht zum Sieger-Preis-Wettbewerb zuzulassen. Die „Plumpheit" war Grund genug, diese Gersten davon auszuschließen.

Fußend auf den durch die Erfahrung gegebenen Gepflogenheiten, die Gerste rein nach äußerlichen Merkmalen zu beurteilen, baute sich ein Bewertungssystem auf, welches nur die sinnlich wahrnehmbaren Eigenschaften vergleichsweise heranzog. Das waren Farbe, Gleichmäßigkeit, Gestalt, Feinspelzigkeit, Reinheit und Milde. Bei diesem jahrelang geübten Verfahren kam es indes immer mehr zum Ausdruck, daß das Ergebnis der Bewertung, verbunden mit Zuerteilung von Preisen und Gewährung von Anerkennungen, in Kreisen der Mälzer, aber auch in denen der Landwirtschaft auf Wiederspruch stieß. Als die besten gingen meist Imperialgersten aus dem Wettbewerb hervor, während gerade sie es waren, welche von den Mälzern ihrer Großkörnigkeit und Dickspelzigkeit wegen ungern gekauft wurden, da ihre Verarbeitung Schwierigkeiten machte.

Anregungen, diese bevorzugte Bewertung der Großkörnigkeit dadurch abzuschwächen, daß man eine obere Grenze für das Tausendkorngewicht festsetzte, kamen erst in späteren Jahren (1910) zur Durchführung. Haases Forderung indes, den entscheidendsten Wert auf den Eiweißgehalt zu legen, erwies sich als ein wertvolles Mittel, das Bewertungssystem in gerechterer Weise auszubauen. Er bewies durch ein außerordentlich reichhaltiges Analysenmaterial an schlesischen Gersten, daß die Bewertung nach äußeren Merkmalen in der Praxis bezüglich der Beurteilung des Brauwertes in den meisten Fällen versage, da keine sicheren Rückschlüsse von den subjektiven Merkmalen allein auf den Eiweißgehalt gezogen werden können, und nur der Eiweißgehalt neben dem hohen Tausendkorngewicht und guter Sortierung die sichersten

[1]) Wochenschrift für Brauerei 1903, S. 132 ff.

Unterlagen für den Brauwert liefere, wenn die direkte Extraktbestimmung ausgeschaltet werden soll. Der Satz von G. Haase, daß ein Eiweißgehalt über 10% schon von Übel sei, schoß indes über das Ziel hinaus.

Unter dem Einfluß der Haaseschen Auffassung kam nunmehr eine entsprechende Änderung des Bewertungssystems zustande. Das Tausendkorngewicht und die Sortierung traten hinzu, für den Eiweißgehalt wurde eine Staffelung geschaffen, welche sich zwischen 14 und 9% bewegte.

Dem Eiweißgehalt wurde meist eine, alle anderen Eigenschaften derart überragende Bedeutung beigemessen, daß man es für notwendig erachtete, eine Verminderung der Punktsumme vorzunehmen, wenn bei einem bestimmten Eiweißgehalt die Summe eine bestimmte Grenze überschritt, womit zum Ausdruck gebracht werden sollte, daß die betreffende Gerste trotz anderer guten Eigenschaften doch nicht die diesen angemessene Bewertung erfahren darf, weil sie in dem Kardinalpunkt „Eiweißgehalt" diese Wertsumme nicht verdiene.

Auf Grund internationaler Aussprachen im Jahr 1908, bei denen außer den Vertretern Deutschlands, Vertreter von Dänemark, Schweden, Österreich, Ungarn, Frankreich, Belgien und Amerika zugegen waren, und auf Grund von späteren Arbeiten von O. Neumann[1]), Giesevius[2]), E. Haase[3]) usw. wurden von neuem Änderungen vorgenommen, da sich mehr und mehr die Auffassung verdichtet hatte, daß dem System immer noch Mängel anhafteten, welche mit bestimmten Auffassungen des Handels, des erfahrenen Mälzers, und auch mit exakten wissenschaftlichen Untersuchungsergebnissen nicht recht in Einklang zu bringen waren. Das bezog sich in erster Linie auf die Bewertung des Eiweißgehaltes. Wurde er zwar wie bisher als eine der wertvollsten Eigenschaften angesehen, so konnte ihm doch nicht die so sehr überragende Stellung, wie sie ihm vorher eingeräumt wurde, belassen werden. Die untere Eiweißgrenze wurde nun auf 9,5% erhöht, die Verminderung der Punktsumme bei zu hohem Eiweißgehalt fiel fort.

Die Bewertung sollte von jetzt an in 3 Stufen durchgeführt werden.

Eine Bewertung nach Sorten wurde für undurchführbar erachtet. Es sollte aber bei dem bisherigen allgemeinen Bewertungssystem verbleiben.

Mit diesen Forderungen verband sich ein anderes Verlangen, welches sich auf die Bewertung der Kornschwere, ausgedrückt durch das Tausendkorngewicht, bezog. B treffs der zu günstigen Beurteilung der Großkörnigkeit sollte nun endlich auch dem Drängen aller beteiligten Kreise nachgegeben werden.

Während nach dem älteren Verfahren die Bewertung der Schwere innerhalb der Grenzen ansteigend von 30 g Tausendkorngewicht Trocken-

[1]) Jahrbuch 1909, S. 235 ff.

[2]) Giesevius, Wochenschrift f. Brauerei 1908, S. 609 ff.

[3]) Beiträge zur Frage der objektiven Braugerstenbonitierung. Dissertation Breslau 1910.

substanz bis 49 g in annähernd gleicher Staffelung erfolgte, wurde die Höchstgrenze des Tausendkorngewichtes auf 41 g und ein Jahr später auf 40 g herabgesetzt. Damit war der Tatsache Rechnung getragen, daß bei einem höheren Tausendkorngewicht, wie namentlich an den edlen Hannagersten festgestellt worden war, ein höherer Brauwert nicht vorhanden sei.

Von älteren subjektiven Bewertungseigenschaften fiel von nun an Milde und Kornform fort, obgleich von erfahrener Seite der Malzindustrie auf die Beibehaltung dieser Eigenschaften großer Wert gelegt wurde. Von Interesse ist es übrigens zu vermerken, daß bei der im Jahre 1926 in München abgehaltenen Deutschen Gersten-Ausstellung in das Bewertungssystem die Bewertung der Kornform wieder mit aufgenommen wurde, was ohne Zweifel für die in weiten Kreisen herrschende Auffassung spricht, daß der Kornform ein beachtenswertes Eigenschaftsmerkmal zugesprochen werden muß. Meiner Auffassung nach auch mit Recht.

Die Grundzüge des im Laufe von Jahrzehnten aufgebauten, auf Grund der Verhandlungen im Jahre 1908 und im Anschluß daran weiter ergänzten Verfahrens sind bis auf die Jetztzeit fast unverändert geblieben. Verschoben wurde indes die untere Eiweißgrenze bis auf 10,5% (Berliner Bewertungssystem), da man meinte, den Erfahrungen Rechnung tragen zu müssen, welche hauptsächlich bei der Herstellung von leichten Bieren nach dem Weltkrieg, sonst aber auch bei Lagerbieren üblicher Stärke mit der Verwendung von sehr eiweißarmen Gersten gemacht worden waren und welche darin zum Ausdruck kamen, daß die Erzeugung schaumkräftiger Biere vielfach auf erhebliche Schwierigkeiten stieß.

Ausbaufähig ist das Verfahren indes in gewisser Hinsicht auch jetzt noch.

Da eine Bewertung des Extraktgehaltes der Gerste durch direkte Extraktbestimmung eine sichere Handhabe für die genauere Feststellung des Brauwertes nicht bietet, wie durch zahlreiche Arbeiten, namentlich Lintners und seiner Mitarbeiter, O. Neumanns u. a. erwiesen ist, und somit die in dem jetzigen Bewertungssystem angegebenen Eigenschaften ausreichend genaue Bewertungsmomente darstellen, wurde es überflüssig, dem Extraktgehalt einen Platz in dem Bewertungssystem einzuräumen, zumal die Extraktbestimmung für Massenanalysen auch nicht geeignet ist.

b) Das jetzige Verfahren.

Das jetzige Verfahren gestaltet sich nun folgendermaßen: Für die Wertstufung des Eiweißgehaltes, desgleichen für die Schwere und Gleichmäßigkeit als die wertvollsten Eigenschaften ist eine Skala von 2—16 Punkten, für die Spelzenfeinheit und Farbe, und eventuelle Kornform, als weniger wichtige Eigenschaften, eine Skala von 1—6 Punkten geschaffen.

Für wertvermindernde Eigenschaften, wie Verletzungen, Auswuchs, schlechter Geruch, zu hoher Wassergehalt werden andererseits Punkte in Höhe je nach dem Grad der Wertverminderung in Abzug gebracht. Für Verletzungen, Auswuchs und schlechten Geruch bewegt sich die Reihe der abzuziehenden Punkte zwischen 2 und 16; für zu hohen Wassergehalt, von 16% beginnend, zwischen 1 und 4 derart, daß bei 16—17% ein Punkt, bei 17—18% zwei Punkte und bei mehr als 18% vier Punkte in Abzug gebracht werden.

1. Die Bewertung der Schwere staffelt sich aufwärts bis zum Tausendkorngewicht von 40—41 g in Tr. Gersten mit einem höheren Tausendkorngewicht erhalten dieselbe Punktzahl, werden also ausnahmslos einander gleich bewertet, wie sich ihr Gewicht auch stellt. Hiergegen wird verschiedentlich und meiner Ansicht nach auch mit Recht, eingewandt, daß die Mälzereipraxis allermeist die sehr schweren Gersten geringer einschätzt, ja direkt ablehnt, falls sie zu schwer sind, weil sie in nicht unberechtigter Weise unzureichende Auflösung befürchtet. Dieser wohl begründeten Auffassung sollte man deshalb bei der Bonitierung Rechnung tragen, wie es beim Brauweizen schon von vornherein gleich geschehen ist.

Die Weizen verarbeitenden Mälzereien haben ausnahmslos auf dem durch die Erfahrung gegebenen Standpunkt gestanden, der auch seitdem nicht wieder verlassen worden ist, daß sich die übergroßen bzw. überschweren Weizen weit weniger als die mittelschweren für die Vermälzung eignen. Es ist deshalb bei der Aufstellung der Bewertungsskala für die Schwere beim Weizen der Höhepunkt der Skala nicht in gleichmäßigem Anstieg mit der Schwere festgesetzt, sondern es wird das Maximum der Parallelität schon beim Gewicht von 39—41 g erreicht. Mit der weiter zunehmenden Schwere geht dann wieder entsprechend der steigenden Wertverminderung die Skala rückwärts, so daß die allerschwersten Weizen z. B. nicht besser bewertet werden wie Weizen mit einem Tausendkorngewicht von 33—34 g.

Bei der Bonitierung der Schwere der Gersten braucht man nun aber nicht so weit zu gehen und könnte das Maximum etwas oberhalb 41 g festsetzen, sollte aber die letzten Glieder in der Zahlenreihe des Tausendkorngewichts in der Punktzahl in ähnlicher Weise wie beim Weizen herabsetzen.

2. Auch bei der Bewertung der Gleichmäßigkeit, für die ebenfalls eine Skala bis zu 16 Punkten aufgestellt ist, sollte auf die praktischen Erfahrungen mehr Rücksicht genommen werden. Wenn diese, — was in der Tat der Fall ist — lehren, daß eine Gerste mit einem hohen Anteil an Sorte III auch einen hohen Anteil an Flachgerste liefert, die zur Vermälzung nicht geeignet ist, dann ist es nicht berechtigt, die Summe von Sorte II und III ebenso zu bewerten wie die Summe von Sorte I und II. Es müßte also bei der Bewertung von Sorte II+III die Ausputzmenge berücksichtigt werden.

3. Die Bewertung des Eiweißgehaltes erfolgt gleichfalls in

einer Skala von 16 Punkten derart, daß der Eiweißgehalt unterhalb 10,6% in Tr. die höchste Punktzahl erhält, der über 14% betragende Gehalt mit 2 Punkten bewertet wird. In der Stufung kommt in genügender Weise zum Ausdruck, daß eine Höherwertung beim geringeren Eiweißgehalt als 10,5% nicht erfolgt, und daß beim Eiweißgehalt zwischen 10,5% und 11,5% nur ein mäßiger Abfall in der Wertungsskala vorhanden ist.

Man hat bisher immer noch Bedenken getragen, bei wesentlichen Unterschreitungen des Eiweißgehaltes von 10,5% eine Wertverminderung anzunehmen und sie zahlenmäßig mit einer niedrigen Punktzahl zu erfassen, obgleich von verschiedenen Seiten ein solches Vorgehen angeregt und angestrebt wird. Es sei diesbezüglich auch auf die Ausführungen in dem Kapitel über Eiweißgehalt hingewiesen, in welchem dargelegt wurde, daß ein niedrigerer Eiweißgehalt für gewisse Biere nicht erwünscht ist. Immerhin halte ich aber für die Erzeugung feinster heller Biere die Verwendung eiweißarmer, aber nicht zu eiweißarmer Gersten für vorteilhaft. Darum sehe ich auch Bedenken darin, wenn der Landwirtschaft angeraten werden soll, die Veredlung der Braugerste, mit dem Ziel der noch weiteren Senkung des Eiweißgehaltes, weiter zu treiben, denn es besteht kein Zweifel, daß man bei zu geringem Eiweißgehalt, den man auch jetzt schon vereinzelt bei Braugersten (7—8%) findet, Mühe haben wird, Biere mit starkem und haltbarem Schaum zu erzeugen.

4. Die Spelzenfeinheit wird nach äußeren Merkmalen beurteilt. Da die Spelze für den Wert der Braugerste nicht in dem Maße ausschlaggebend ist, wie Eiweißgehalt, Schwere und Gleichmäßigkeit, bewegt sich die Bewertungsskala nur in den Grenzen von 1—6. Die Beurteilung des Feinheitsgrades ist allerdings vielfach ungenau, da die äußeren Kennzeichen nicht immer mit dem gewichts- und raummäßigen Gehalt identisch sind.

5. Bei der Beurteilung der Farbe, für die auch wieder nur 1—6 Punkte angesetzt sind, gelten die in dem früheren Kapitel aufgeführten Gesichtspunkte und es sei deshalb darauf verwiesen.

Bonitierungsverfahren.

München 1926

1. Bewertung des Eiweißgehaltes:

Eiweißgehalt in Trockensubstanz				Bewertung	
über	14,0%	. . .	=	2	Punkte
13,1 „	14,0 „	. .	=	4	„
12,6 „	13,0 „	. . .	=	7	„
12,1 „	12,5 „	. .	=	10	„
11,6 „	12,0 „	. .	=	12	„
11,1 „	11,5 „	. .	=	14	„
10,6 „	11,0 „	. .	=	15	„
9,1 bis	10,5 „	. .	=	16	„
unter	9,0 „	. .	=	15	„

Berlin 1927

1. Bewertung des Eiweißgehaltes:

Eiweißgehalt in Trockensubstanz				Bewertung	
über	14,0%	. . .	=	2	Punkte
13,1 „	14,0 „	. . .	=	4	„
12,6 „	13,0 „	. . .	=	7	„
12,1 „	12,5 „	. . .	=	10	„
11,6 „	12,0 „	. . .	=	12	„
11,1 „	11,5 „	. . .	=	14	„
10,6 „	11,0 „	. . .	=	15	
bis	10,5 „	. . .	=	16	

München 1926

2. Bewertung der Schwere des Korns:

Tausendkorngewicht in Trockensubstanz		Bewertung
unter 33 g	=	2 Punkte
über 33 bis 34 „	=	4 „
„ 34 „ 35 „	=	6 „
„ 35 „ 36 „	=	8 „
„ 36 „ 37 „	=	10 „
„ 37 „ 38 „	=	12 „
„ 38 „ 39 „	=	14 „
„ 39 und darüber	=	16 „

3. Bewertung der Gleichmäßigkeit:

Betrag der Summe der Sortierung I + II oder II + III		Bewertung
unter 50%	=	2 Punkte
über 50 bis 60 „	=	4 „
„ 60 „ 70 „	=	6 „
„ 70 „ 75 „	=	8 „
„ 75 „ 80 „	=	10 „
„ 80 „ 85 „	=	12 „
„ 85 „ 90 „	=	14 „
„ 90 „ 95 „	=	15 „
über 95 „	=	16 „

Berlin 1927

2. Bewertung der Schwere des Korns:

Tausendkorngewicht in Trockensubstanz		Bewertung
unter 33 g	=	2 Punkte
über 33 bis 34 „	=	4 „
„ 34 „ 35 „	=	6 „
„ 35 „ 36 „	=	8 „
„ 36 „ 37 „	=	10 „
„ 37 „ 38 „	=	12 „
„ 38 „ 39 „	=	14 „
„ 39 „ 40 „	=	15 „
über 40 „	=	16 „

3. Bewertung der Gleichmäßigkeit:

Betrag der Summe der Sortierung I + II oder II + III		Bewertung
unter 50%	=	2 Punkte
über 50 bis 60 „	=	4 „
„ 60 „ 70 „	=	6 „
„ 70 „ 75 „	=	8 „
„ 75 „ 80 „	=	10 „
„ 80 „ 85 „	=	12 „
„ 85 „ 90 „	=	14 „
„ 90 „ 95 „	=	15 „
über 95 „	=	16 „

VI. Standardisierung.

Um den unverkennbar in mancherlei Hinsicht vorhandenen Mißhelligkeiten im Handel mit Braugersten nach Möglichkeit abzuhelfen, sind in allerjüngster Zeit Bestrebungen aufgetaucht, welche der Idee der Standardisierung das Wort reden. In der Aufstellung von Marken mit gewissen Eigenschaften, welche innerhalb eines immerhin ziemlich weitgezogenen Rahmens liegen können, und in der Notierung der für die einzelnen Marken an den Börsen festgesetzten Preise, glaubt man eine Besserung der Zustände, welche oft genug eine ersprießliche Zusammenarbeit zwischen Handel und Landwirtschaft erschweren, zu erreichen.

Dem Landwirt will man damit die Möglichkeit in die Hand geben, selbst schon mit annähernder Sicherheit die von ihm geerntete Gerste auf Eignung zu Brauzwecken beurteilen zu können, um sich einigermaßen zutreffende Unterlagen für gerechterweise zu stellende Preisforderungen zu schaffen, sich aber auch damit die Überzeugung anzueignen, daß schließlich dem Eigenschaftswert der Gerste entsprechend und unter Berücksichtigung der jeweils herrschenden Verhältnisse zwischen Angebot und Nachfrage beim Einkauf, seine Interessen volle Befriedigung gefunden haben.

Wenn mit der Einführung der Standardisierung des Markenhandels ein weiterer Vorteil darin gesehen wird, daß die Landwirtschaft nicht nur in erhöhterem Maße angespornt wird, Qualitätsbau zu betreiben, sondern sich jedenfalls auch dazu veranlaßt sehen würde, mehr denn je den Sortenbau zu vereinfachen durch möglichst einheitliches Saatgut, und durch den Verhältnissen entsprechend möglichst aneinander angepaßten Feldbau gleichmäßigere Gersten zu erzeugen, würde damit Mälzereien und Brauereien in hohem Maße genützt sein.

Jetzt liegen die Verhältnisse teilweise so, daß der Sortenbau zu einer solchen Vielseitigkeit ausgeartet ist, daß dadurch die Beschaffung großer Mengen gleichmäßiger Brauware aus Anlieferungen vieler kleiner Posten großen Schwierigkeiten begegnet, was natürlich zur Folge hat, daß solche kleinen Posten weniger hoch bewertet werden. Die selbstverständliche Forderung muß also dahin gehen, die Zahl der Sorten zu beschränken und für die einzelnen Anbaugebiete nach Möglichkeit nur eine Sorte auszuwählen, welche für das Anbaugebiet sich am besten eignet.

Die Rückwirkung könnte sich dann auch leicht in entgegenkommenderer Haltung des Käufers bezüglich des Kaufpreises gegenüber dem Verkäufer kenntlich machen.

Ohne Frage liegen Schwierigkeiten darin, Abgrenzungen für die Marken zu finden, welchen allgemeine Anerkennung im Handel zu Teil wird und welche nach Möglichkeit als Richtlinien für die Börsennotierungen dienen sollen. Man wird sich vor Augen halten müssen, daß sowohl die einzelnen Gerstensorten sich nicht auf gleiche Eigenschaften abstimmen lassen, der Feldbau sich auch nicht ohne weiteres auf eine einheitliche Grundlage stellen läßt, Bodenverhältnisse und klimatische Zustände in erheblichem Maße das Korn beeinflussen, als auch die von einzelnen Brauereien gestellten Anforderungen an die Beschaffenheit der Gerste je nach der Art des herzustellenden Bieres verschieden sind.

Man sollte aber immerhin meinen, daß sich eine Form finden ließe, um diese Forderungen, wenn sie auch vielfach voneinander abweichen, doch bis zu einem gewissen Grade in einem angemessenen Rahmen unterzubringen. Der Rahmen muß weit genug gezogen sein, um genügenden Spielraum für die vielseitigen Eigenschaftsabstufungen und -Kombinationen und dementsprechend vielfachen Wertabstufungen zu schaffen.

Zuerst, so könnte man sich vielleicht die Entwicklung denken, käme es darauf an, Braugersten börsenhandelsmäßig von Futtergersten zu unterscheiden. Hierzu würden die einzelnen, bei den seit vielen Jahren abgehaltenen Gerstenausstellungen angewandten Bewertungseigenschaften die geeignetste Handhabe bieten. Die subjektive Beurteilung würde mit der objektiven in entsprechender Weise verbunden werden müssen, gleich wie es bei dem bekannten Bewertungssystem geschieht.

So könnte in großen Zügen umrissen werden, was Braugerste handelsüblicher Auffassung nach ist, bzw. welche Anforderungen an Brau-

gerste zu stellen sind. Subjektiv beurteilt würde zu fordern sein, daß die Gerste gesund, trocken und voll ausgereift ist, frei von Auswuchs, Geruch, Verunreinigungen, halben Körnern und sachgemäß entgrannt ist. In objekiver Hinsicht wäre zu fordern, daß die Gerste ausschließlich eine zweizeilige ist, das Hektolitergewicht mindestens 66 kg, das Tausendkorngewicht in Trockensubstanz mindestens 32 g und die Sortierung (Steinecker Sieb 2,8, 2,5, 2,2 mm) mindestens 50% für Sorte I+II, beträgt, und daß die Gerste eine gute Keimfähigkeit besitzt (in Jahren normaler Erntewitterung nach erreichter Lagerreife mindestens 95%).

Innerhalb dieser Mindestforderungen könnte man nun den Versuch machen, um dem Standardisierungsplan möglichst wenig Schwierigkeiten in den Weg zu legen, nur noch e i n e bessere Marke zu schaffen, so daß eine mittlere und eine feine Qualität gehandelt werde [1]). Als Mindestforderung für die f e i n e Qualität kämen eventuell folgende Gesichtspunkte in Frage:

Ausgeprägte Spelzenfeinheit, Hektolitergewicht über 70 kg, Tausendkorngewicht in Tr.-S. über 36 g, Sortierung über 80% für Sorte I+II, bzw. II+III, bzw. Ausputz unter 2%; Eiweißgehalt nicht über 12% in Tr.-S

Will man den Weg über die Standardisierung einschlagen, so darf man sich nicht verhehlen, daß viel Mühe und Arbeit damit verbunden sind. Leichter wird sich jedenfalls die Durchführung gestalten, wo große Anbaugebiete bestehen, welche verhältnismäßig nicht sehr unterschiedliche Gersten hervorbringen und ihre Handelsvertretungen an im gleichen oder nachbarlichen Gebiet befindlichen Börsen haben. Hier könnte der Anfang gemacht werden. Die hier gesammelten Erfahrungen würden anderen Börsen zugute kommen und nach und nach zu einer allgemein anerkannten börsenmäßigen Behandlung führen.

Vorarbeiten in erheblichem Maße sind schon durch Mälzereien und Brauereien geleistet, da von ihnen seit vielen Jahren bereits der Einkauf vielfach bzw. allermeist nur auf Grund der analytischen Untersuchungen erfolgt. Es käme also nur noch darauf an, den Kaufgrundsätzen öffentlich im Börsenhandel durch entsprechende Preisnotierungen der Marken Geltung zu verschaffen, um den Handel mit Braugersten in Bahnen zu lenken, welche einer weiteren Förderung des Qualitätsbaues dienlich sind, und der Landwirtschaft für die angewandte Arbeit und Mühe angemessene Preise gewähren, den Mälzereien und Brauereien aber auch durch den Bezug gleichmäßigerer Ware und die damit verbundene Vereinfachung der Arbeitseinstellung Nutzen bringen.

[1]) S t e v e n s Anregung in seinem Buch „Der deutsche Braugerstenbau", drei Marken bzw. Klassen zu schaffen, bedeutet einen wertvollen Versuch, der jedoch für den praktischen Gebrauch im täglichen Leben zu wenig Dehnungsmöglichkeiten für die Bewertung vorsieht und zu viel Einzelbestimmungen analytischer Art erfordert.

Kapitel II.

I. Weizen.

1. Von dem in Deutschland und den übrigen mitteleuropäischen Ländern gebauten Weizen finden fast ausschließlich die braunfarbigen Sorten für die Herstellung von Braumalz Verwendung, während alle hellfarbigen, weißen und gelben Sorten seitens der Brauereien und Mälzereien im allgemeinen zurückgewiesen und nur in Ausnahmefällen, bei Mangel an braunfarbigen, vermälzt werden.

Die Bevorzugung braunkörniger Weizen stützt sich angeblich auf die lange praktische Erfahrung der hauptsächlich Weizenmalz verarbeitenden Berliner Weißbierbrauereien und wird damit begründet, daß die braunen Weizen sich auf der Tenne leichter lösen, die Malze daraus im Sudhause sich besser verarbeiten lassen und höhere Ausbeuten geben sollen, als die hellen Sorten.

Wenn letztere, obgleich vereinzelte sehr günstige Erfahrungen, allerdings mit kleinkörnigen ausländischen Weizen, vorliegen, im allgemeinen von den Brauereien zurückgewiesen werden, so könnte meiner Auffassung nach scheinbar eine Berechtigung für die Zurückweisung vielleicht in folgenden Erwägungen zu suchen sein:

a) Die weißen, überhaupt die hellfarbigen Sorten allgemein, welche in Deutschland gebaut werden, besitzen vielfach eine matte, stumpfe Farbe.

Die Praxis hat nun empirisch, auf dem Wege der Erfahrung gefunden, daß sich mattfarbige Weizen gewöhnlich schlecht verarbeiten lassen, indem sie schwer wachsen und schwer zur Auflösung zu bringen sind. Es findet diese praktische Erfahrung ihre wissenschaftliche Bestätigung in dem Umstand, daß die matte, von hornartiger Struktur des Mehlkörpers herrührende Farbe gewöhnlich eine Begleiterscheinung von Eiweißreichtum ist, und da nun hellfarbiges, mattes, stumpfes Aussehen vielfach bei hellem Weizen zusammentrifft, so wird das ablehnende Verhalten der Praxis gegen die hellfarbigen Sorten wohl verständlich.

b) Es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, worüber indes noch keine eingehenden Untersuchungen bestehen, daß die in Deutschland gebauten hellfarbigen Weizensorten die Eigenschaft haben, viel

BIBLIOTEKA GŁÓWNA AR... PL

höherem Maße als etwa die braunen Sorten, sich mit Stickstoff anzureichern.

c) In den leichteren, sandig-lehmigen Böden, welche einer sehr intensiven Bewirtschaftung nicht unterliegen, also auch nicht mit soviel Stickstoff gedüngt werden, als tiefgründige Böden mit hoher Kultur, werden hauptsächlich braunkörnige Sorten, zu denen in erster Linie der Landweizen, Blumenweizen und Squarehead gehören, gebaut, so daß auch mit starker Stickstoffanreicherung nicht zu rechnen ist, die geernteten Weizen also stickstoffärmer ausfallen müssen.

Von der Kultur des alten Landweizens, der namentlich gern von den Weißbierbrauereien verwendet wird, ist man, obgleich er nicht so leicht auswintert wie andere Sorten, in den intensiv betriebenen Wirtschaften der tiefgründigen Böden allgemein abgekommen, da er sehr empfindlich gegen starke Stickstoffgaben ist und sehr leicht zur Lagerung neigt, wohingegen weißkörnige Weizen im allgemeinen widerstandsfähiger sind, weshalb sie der Landwirt im schweren Boden hauptsächlich neben den braunkörnigen Squarehead baut, wo sie sich unter dem Einfluß starker Düngung mit Stickstoff anreichern und damit als Brauweizen nicht verwendbar werden.

Wenn nun auch die Tatsache feststeht, daß die braunfarbigen Weizen allein für die Vermälzung in Betracht kommen, so haben doch die jährlichen Brauweizen-Ausstellungen der V. L. B. den Beweis erbracht, daß es hellfarbige Weizen gibt, welche sich wegen ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften in Bezug auf Korngröße, Form, Mehligkeit, hohen Stärke- und niedrigen Eiweißgehalt vorzüglich als Brauweizen eignen und daß sie auch auf schwerem Boden geerntet werden können, wenn nur für die Fruchtfolge, Düngung und Bestellung ähnliche Grundsätze zur Durchführung kommen, wie sie für den Anbau von Braugerste Anwendung finden.

Den weißen Weizen nur seiner weißen Farbe wegen hinter dem braunkörnigen zurückzusetzen, ist mit keinem sachlichen Grunde zu rechtfertigen. Er kann nur dann als ungeeignet angesehen werden, wenn er in chemischer und physikalischer Hinsicht sowie physiologischer Beschaffenheit den Ansprüchen nicht genügt.

Ist das aber der Fall, so ist er bezüglich seines Brauwertes und seiner Verwendbarkeit zu Brauzwecken in gleicher Weise einzuschätzen, wie der braune.

Unter den braunen Farben sind wieder die hellroten oder braunroten, die sogenannten leuchtenden Farbentöne, am meisten geschätzt. Stumpfe mißfarbige, matte Färbungen drücken den Wert beträchtlich herab.

2. Die Bevorzugung von Weizen mit leuchtender Kornfarbe wird mit der Erfahrung begründet, daß diese sich am besten vermälzen. Wissenschaftlich zu erklären ist sie durch die Feststellung, daß zwischen

der Farben-Intensität und der chemischen und physikalischen Beschaffenheit des Kornes ein mehr oder weniger deutlich wahrnehmbarer Zusammenhang besteht und zwar dergestalt, daß die leuchtende Farbe auf Milde, Eiweißarmut und trockne Einerntung hinweist, die stumpfe matte Farbe dagegen eine Begleiterscheinung von Eiweißreichtum, Speckigkeit und starker Beregnung bzw. feuchter Lagerung ist.

Der Wert des Brauweizens wird eben so wie der von Braugerste in erster Linie von dem Stärke- und Eiweißgehalt bestimmt. Je höher der erstere und je niedriger der letztere, um so größer ist der Brauwert, falls nicht andere unerwünschte Eigenschaften die Verwendung überhaupt ausschließen.

Den höchsten Gehalt an Stärke, die sich zwischen 74 und 88% der wasserfreien Substanz bewegt, besitzen im allgemeinen die großkörnigen Weizen, die aber trotzdem für Brauzwecke nicht begehrt sind.

3. Der Eiweißgehalt unterliegt nicht minder großen Schwankungen; doch ist er im allgemeinen höher als bei der Gerste und geht kaum unter 9% herab; während er andererseits, namentlich bei schmalkörnigen, russischen Weizen bis auf 22% ansteigen kann. Eine Geeignetheit zu Brauzwecken ist aber nicht mehr gegeben, wenn der Eiweißgehalt mehr als 13,5—14% beträgt.

Als niedrig kann der Eiweißgehalt angesehen werden, wenn er 9 bis 11%, als mittel, wenn er 11—13%, und als hoch, wenn er über 13% beträgt.

Der Eiweißgehalt ist im höheren Maße als bei der Gerste der Wertmesser für den Stärkegehalt und damit für die Beurteilung des Weizens als Brauware, zumal der Weizen keine Spelzen besitzt, welche je nach ihrem prozentualen Anteil am Korngewicht mehr oder weniger Wert erniedrigend wirken.

Da mit zunehmendem Eiweißgehalt der Stärkegehalt fällt, und da stärkearme Weizen auch extraktarme Malze liefern, so muß es das Bestreben sein, nach Möglichkeit eiweißarme Weizen zu vermälzen, um Malze mit höchsten Extraktausbeuten zu erhalten. Wenn, wie es wohl vorkommt, Weizen mit mehr als 13%, ja selbst solche bis 14% Eiweiß vermälzt werden, so kann es weder einen wirtschaftlichen Vorteil mit sich bringen, noch für das Bier vorteilhaft sein.

Die Erzeugung von Malzen mit guter Auflösung ist aber ein um so dringlicheres Erfordernis, als wegen Fehlens der Spelzen Weizenmalz an sich ein schlechtes Läutermaterial abgibt, das bei mangelhafter Lösung sehr leicht versagt, Zeit- und Ausbeuteverluste mit sich bringt und viel mehr Schwierigkeiten macht als Gerstenmalz, auch nur bei guter Lösung eine glatte Verarbeitung ermöglicht.

4. Bei der Beurteilung von Weizen hinsichtlich seines Wertes und seiner Verwendung für die Zwecke der Brauerei muß mit demselben Recht wie bei Gerste der physikalischen Beschaffenheit des Mehlkörpers eine nicht

unerhebliche Bedeutung beigelegt werden, da Mehligkeit und Glasigkeit, sofern letztere nicht nur eine vorübergehende oder scheinbare, sondern eine dauernde und mit dem Zustand identisch ist, welcher von der Praxis in überaus treffender Weise mit Speckigkeit bezeichnet wird, sowohl auf eine chemisch verschiedene Zusammensetzung des Endoperms schließen lassen, als auch, und zwar teils infolge dieser Verschiedenheit, teils infolge der Verschiedenheit in den strukturellen Verhältnissen, auf die Vermälzungsfähigkeit und auf die Beschaffenheit des fertigen Malzes von erheblichem Einfluß sind.

Mildkörnigkeit wird immer der Vorzug gegeben, da es eine Erfahrungstatsache ist, daß sich die milden Weizen müheloser und bequemer vermälzen lassen, bessere Auflösung erhalten und extraktreichere Malze liefern als glasige respektive speckige.

Sind die Milde und Glasigkeit einerseits Ausdrucksformen für bestimmte physikalische Zustände der Struktur des Kornes der Art, daß bei der Milde die Stärke-Komplexe nicht fest aneinander gekittet und auch nicht mit erheblichen Eiweißmassen umgeben, sondern durch eine unendliche Zahl kleinster Luftkanäle voneinander getrennt sind; bei dem glasigen Korne dagegen diese Luftkanäle fehlen und die Stärkekörner in Eiweiß eingelagert sind, so sind sie andererseits eine ziemlich regelmäßige Begleiterscheinung einer bestimmten chemischen Zusammensetzung in bezug auf die Höhe des Eiweißgehaltes.

Im allgemeinen gilt der Satz:

Die milden, mehligen Körner mit glanzfeiner Farbe sind eiweißarm; die glasigen hornartig durchscheinenden eiweißreich, besonders wenn sie dabei stumpf und matt in der Farbe sind. Indes gilt das nicht ausnahmslos, da zwischen echter und scheinbarer Glasigkeit zu unterscheiden und nur mit echter Glasigkeit hoher Eiweißgehalt verbunden ist. Andererseits ist die Milde nicht immer, namentlich in Verbindung mit stumpfer Farbe (ausgewaschen grau z. B.), ein Anzeichen für Eiweißarmut, da glasige, eiweißreiche Körner durch wechselnde Beregnung und Trocknung (Besonnung) die Glasigkeit mehr oder weniger verlieren können; gleich wie es auch glasige (scheinbar glasige) Weizen mit niedrigem Eiweißgehalt gibt.

Über die günstigere, chemische und physikalische Beschaffenheit, sowie den höheren Brauwert der mehligen Weizen haben u. a. Untersuchungen[1]) Aufschluß gegeben, welche an mehligen und glasigen Körnern ausgeführt wurden, die aus vier verschiedenen Posten aussortiert und vermälzt worden waren. Es ergaben die Untersuchungen folgendes:

Im Gewicht von 1000 Körnern sind die mehligen durchgehends leichter als die glasigen. Der Gewichtsunterschied schwankt zwischen 0,9 und 1,5 g.

[1]) Schönfeld und Rommel, Wochenschrift f. Brauerei 1902, S. 401.

Das höhere Gewicht der glasigen Körner ist darauf zurückzuführen, daß bei ihnen die Lagerung der Stärkekomplexe eine dichtere und daß innerhalb desselben Volums eine größere Zahl der die Hauptmasse des Korngewichts bildenden stärke- und eiweißführenden Zellen vorhanden ist, als bei den mehligen Körnern.

Trotzdem sind die Hektolitergewichte teils ganz gleich, teils nur wenig verschieden und hier auch wieder bei den glasigen Körnern höher, als bei den mehligen.

Die meisten in die Augen fallenden Verschiedenheiten treten in dem Gehalt an Eiweiß hervor. Die mehligen Körner sind bei sämtlichen vier Weizen erheblich (um 2% im Durchschnitt) eiweißärmer als die glasigen.

Die glasigen Körner bedürfen im allgemeinen längere Zeit zur Aufnahme des für das Wachstum erforderlichen Wasserbedarfs als die mehligen. Gleich den Unterschieden im Korn und beim Weichen zwischen glasigen und mehligen Körnern waren auch die Unterschiede bei den Malzen erheblicher Art.

Ausnahmslos war der Prozentsatz der rein mehligen Körner bei den aus mehligen Körnern hergestellten Malzen beträchtlich höher als bei den Malzen aus den glasigen. Desgleichen waren die Malze aus den mehligen Körnern wesentlich extraktreicher als die aus glasigen; in manchen Fällen sogar um mehr als 3%, so daß die Beziehung zwischen Stickstoff- und Stärkegehalt in außerordentlich greifbarer Form zum Ausdruck kommt. In Zusammenhang damit waren die Extraktunterschiede zwischen Schrot und Mehl bei den Malzen aus mehligen Körnern wesentlich geringer, als bei den aus glasigen; ein weiterer Beweis dafür, daß die ersteren vollkommener gelöst waren als letztere.

5. Weizen von mittlerer Korngröße sind gesuchter wie großkörnige, weil sie sich in kürzerer Zeit und besser lösen, die Malze daraus zufolge ihrer besseren Auflösung auch im Sudhause vollkommener aufzuschließen sind und wegen ihres im Verhältnis zur Korngröße und Kornfüllung größeren Schalenanteils eine bessere Läuterschicht bilden, als aus großkörnigen Weizen hergestellte Malze.

Am beliebtesten sind Weizen mit einem Tausendkorngewicht von 37—44 g in wasserfreier Substanz. Es sind das die mittelkörnigen Weizen. Sowohl die leichteren wie die schwereren werden weniger geschätzt; die ganz schweren, die mehr als 50 g wiegen und unter Umständen bis 56 g schwer werden, gelten aus Gründen, die an anderer Stelle aufgeführt sind, als unbrauchbar.

Etwas gestreckte Kornform ist mehr als gedrungene begehrt.

Im Hektolitergewicht können Abstufungen zwischen 76—80 kg vorkommen. Feine Brauweizen zeigen bei einem mittleren 1000-Korngewicht ein hohes Hektolitergewicht.

6. Für die Bewertung von Eiweißgehalt, Kornschwere und Gleichmäßigkeit ist wie bei der Gerste eine Skala von 2—16 Punkten aufgestellt. Ein Unterschied besteht indes insofern, als für die Schwere des Kornes

das Maximum der Skala mit Überschreitung des Tausendkorngewichts von 41 g wieder fällt. Bezüglich der Verunreinigungen, Druschbeschädigungen, des Auswuchses, des schlechten Geruches und des zu hohen Wassergehaltes gelten die gleichen Bewertungszahlen bzw. dieselben Skalen für Abstriche, während für die Bewertung der Farbe die Skala im Unterschied zur Gerste nur bis 5 steigt.

1. Die Bewertung des Eiweißgehaltes.

Eiweißgehalt in Trockensubstanz				Bewertung
von	über	14,0%		2 Punkte
„ 13,1	bis	14,0 „		3 „
„ 12,6	„	13,0 „		7 „
„ 12,1	„	12,5 „		10 „
„ 11,6	„	12,0 „		12 „
„ 11,1	„	11,5 „		14 „
„ 10,6	„	11,0 „		15 „
	bis	10,5 „		16 „

2. Bewertung der Schwere des Kornes.

Tausendkorngewicht in Trockensubstanz				Bewertung
von 30	bis	31 g		2 Punkte
„ 31,1	„	32 „		4 „
„ 32,1	„	33 „		6 „
„ 33,1	„	34 „		8 „
„ 34,1	„	35 „		10 „
„ 35,1	„	36 „		12 „
„ 36,1	„	37 „		14 „
„ 37,1	„	39 „		15 „
„ 39,1	„	41 „		16 „
„ 41,1	„	44 „		15 „
„ 44,1	„	47 „		14 „
„ 47,1	„	50 „		12 „
„ 50,1	„	53 „		10 „
„ 53,1	„	56 „		8 „

3. Bewertung der Gleichmäßigkeit.

Betrag der Summe der Sortierung I + II oder II + III				Bewertung
unter	50	p.Zt.		2 Punkte
über 50	bis 60	„		4 „
„ 60	„ 70	„		6 „
„ 70	„ 75	„		8 „
„ 75	„ 80	„		10 „
„ 80	„ 85	„		12 „
„ 85	„ 90	„		14 „
„ 90	„ 95	„		15 „
über	95	„		16 „

II. Mais.

Der Mais, der im großen und ganzen 4—7% Öl, vereinzelt aber auch erheblich mehr (bis 9%) enthält, ist für die Zwecke der Bierbereitung seines hohen Ölgehaltes wegen in seiner ursprünglichen Beschaffenheit nicht gut verwendbar, da das Öl schädigend auf Geschmack und Geruch des Bieres wirkt.

Es ist deshalb notwendig, das Öl zu entfernen, was in der Weise geschieht, daß die ölführenden Teile durch mechanische Mittel beseitigt werden.

Man führt die Entölung auf nassem und auf trockenem Wege aus[1]). Auf nassem Wege geschieht sie in der Weise, daß der Mais in Wasser von etwa 65° C unter Zusatz von geringen Mengen schwefliger Säure vorgeweicht und nach 12 Stunden in den Trennungsapparat gebracht, wo der Keimling, ohne dabei zerbrochen zu werden, vom Korn abgequetscht wird. Das gesamte Gut kommt dann in eine mit Wasser gefüllte Wanne, in welcher sich dicht über dem Boden ein Rührwerk befindet. Die durch die eigene Schwere zu Boden sinkenden Körner werden durch das Rührwerk in ein anderes Gefäß befördert; die auf der Oberfläche schwimmenden Keimlinge über den Rand der Wanne fortgeschwämmt. Getrennt werden Keimlinge und Körner getrocknet. Erstere, etwa 25% Öl enthaltend, werden zur Ölbereitung verwendet, die fettfreien Körner dienen zur Herstellung von Maisgrieß und -mehl durch das Mahlverfahren.

Außer der Entkeimung auf nassem Wege kann auch noch eine solche auf trockenem Wege vorgenommen werden. Der gut gereinigte Mais wird ganz kurze Zeit mit Dampf benetzt, um das leichtere Lösen der Schalenteile zu ermöglichen; mittels einer Schnecke sodann in die Entkeimungsmaschine geführt und in derselben beim Durchgang zwischen Walzen und Gehäuse derart gepreßt, daß die härteren Teile des Kornes in größere Stücke zerspringen und die weichen Teile, vor allem der fetthaltige Keimling, sodann die dem Keimling am nächsten liegenden Teile, fein zermahlen werden. Die gröberen vom fetthaltigen Keimling getrennten Teile liefern die Maisgrütze, während das Mehl, durch Siebe von Schalen usw. gereinigt, das fetthaltige Viehfutter ergibt.

Eine weitere Methode, die Entkeimung auf trockenem Wege vorzunehmen, ist die, daß der Mais durch besondere Maschinen zerschnitten und der Anteil an Keimen und Schalen durch Luftgebläse entfernt wird, worauf die verbleibenden Endospermstücke in Mühlen gelangen, in welchen sie in Grieß bzw. Mehl zermahlen werden.

Diese führen nur noch wenig Öl, bei guter Aufbereitung im Höchstfalle nicht mehr als 0,5—1,0%, und sind nunmehr als Zumaischmaterial direkt oder in Form von Flakes verwendbar.

Flakes (identisch mit Cerealin und Frumentum) stellen weiße

[1]) Wichelhaus, Stärkezucker; Foth, Brennerei-Lexikon.

harte Blättchen (Schüppchen) dar, welche in der Weise bereitet werden, daß Grütze mit Wasser zu Brei angerührt und zwischen Walzen, welche mit Dampf erhitzt werden, zu Blättchen gepreßt wird. Dabei werden die Stärkekörner verkleistert und die Blättchen gleichzeitig getrocknet.

Nach Delbrück[1]) ist ein Verrühren zu Brei nicht unbedingt erforderlich, sondern es genügt unter Umständen der natürliche Wassergehalt, bzw. wird die trockene Masse durch warme Wassernebel angefeuchtet, ehe die Zuführung zu den heißen Walzen erfolgt.

Zusammensetzung von Mais (Ungeschälter Mais)[2]).

Wassergehalt trockener Mais	12—15%	
frischer „	bis 25%	
Stärke	63—76%	
Eiweiß	6—14%	
Fett	2— 9%	(vereinzelt darüber)
Asche	0,5—4%	

Maismehl und -grütze[3]).

	Mehl	Grütze
Wassergehalt	11,0 —14,0 %	9,70—14,90%
(Stärke als) Extrakt	74,6 —79,4 %	71,8— 80,0 %
Fett	0,94— 4,68%	0,41— 5,48%

Flakes[4]).

Wassergehalt	10,0%
Stärke (einschließlich Zucker und Dextrin)	78,7%
Eiweiß	9,0%
Fett	1,2%
Asche	0,3%

III. Reis.

Der Reis wird als Bruchreis verarbeitet. Er ist in natürlichem Zustand verwendbar, da er nur wenig Öl (0,2—0,7%) enthält Gleich dem entölten Mais stellt er ein stärkereiches und stickstoffarmes Rohmaterial dar, das bis zu 30—40% zu Malz zugemaischt und in europäischen und außereuropäischen Ländern zur Herstellung von unter- und obergärigen Bieren benutzt wird. In Deutschland war die Verwendung zu Zeiten der Rohmaterialienknappheit in den ersten Jahren nach dem Kriege (1914 bis 1918) zugelassen, wurde aber danach wieder untersagt und ist nunmehr,

[1]) Wochenschrift f. Br. 1894, S. 689.
[2]) König, Chemie der Nahrungs- und Genußmittel.
[3]) Wochenschrift f. Brauerei 1921, Nr. 3, S. 15 (Keil u. Anker).
[4]) Illustriertes Brennereilexikon von M. Delbrück.

wie auch früher schon, nur noch für die Herstellung von Exportbieren (Ausfuhrbieren) statthaft.

Nach Saare[1]) enthält Reis (in geschältem Zustand)

Wasser	12—13%
Stärke	79—80%
Eiweiß	6,5—7,5%
Fett	0,2—0,3%
Asche	0,3—0,4 %

Bei der Verarbeitung von Mais und Reis ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß ihre Stärkekörner viel widerstandsfähiger gegen die Einwirkung der Diastase sind als Gersten bzw. Gerstenmalz oder Weizenstärke, und daß z. B. bei 65° C nur erst 31% der Reisstärke und 54% der Maisstärke verzuckert werden, wogegen von der Gerstenstärke 96%, der Gerstenmalzstärke 93% und von der Weizenstärke 94% in Lösung gehen.

Nach Lintner werden bei 4 stündiger Einwirkung durch Diastase gelöst:

	bei 60° C	bei 65° C
Gerstengrünmalzstärke	92,2%	96,2%
Gerstendarrmalzstärke	91,7%	93,6%
Gerstenstärke	92,8%	96,2%
Weizenstärke	91,1%	94,6%
Reisstärke	19,7%	31,1%
Maisstärke	18,5%	54,6%

Reis und Mais direkt mit dem Malz einzumaischen, ist daher nicht ratsam und unzweckmäßig, weil eine restlose Aufschließung der Stärke nicht erfolgen kann und somit wertvolles Material bei dem Maischvorgang verloren geht. Erst wenn eine vorhergehende Verkleisterung und teilweise Verflüssigung durch Kochung, eventuell unter Anwendung von Druck erfolgt ist, wird es möglich, eine völlige Aufschließung und Verzuckerung zu erzielen. Es werden deshalb auch besondere Maischen von Reis und Mais unter Zusatz von Malz zwecks Erleichterung der Aufschließung hergestellt und in offenen oder Druckgefäßen, die gewöhnlich mit Rührwerk versehen sind, bis zur vollständigen Verkleisterung gekocht.

Der Zusatz der Rohfruchtmaische zur Malzmaische geschieht dann zu irgendeinem Zeitpunkt des Maischvorganges, je nachdem eine stärkere Zucker- oder Dextrinbildung angestrebt wird. Soll auf möglichst weitgehende Zuckerbildung hingearbeitet werden, wird die aufgeschlossene Rohfrucht früh, etwa zur ersten Maische, und bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zugesetzt, damit auf die Stärke noch die ganze Diastase in ihrem ungeschwächten Zustand einwirken kann; anderenfalls, bei Hinarbeitung auf einen hohen Dextringehalt, im späteren Ab-

[1]) Märcker-Delbrück, Handbuch der Spiritusfabrikation.

schnitt des Maischvorganges, zur zweiten oder dritten Maische, wo die Diastase schon zum erheblichen Teil vernichtet ist, und nicht mehr die Kraft zu weitgehender Verzuckerung besitzt. Bei Verwendung von Flakes ist eine besondere Vorbehandlung nicht erforderlich, da bei ihnen schon weitgehende Verkleisterung der Stärke durch das Herstellungsverfahren eingetreten ist, so daß sie direkt mit dem Malzschrot eingemaischt werden können.

IV. Rohrzucker.

1. Der Rohrzucker findet sich in einer großen Anzahl von Pflanzen und zwar nicht nur in den Wurzeln, Stengeln und Blüten der grünen Pflanzen, sondern auch in den Blüten, Früchten, Samen und Keimen verschiedener Gewächse. Die Gerste enthält 1%—3%; Malz 2,5% bis 7,5% In der Gerste ist der Sitz des Rohrzuckers namentlich der Embryo; im Malz desgleichen, zum geringen Anteil auch das Endosperm und die Aleuronschicht.

Besonders reich an Rohrzucker ist die Rübe und der Stengel des Zuckerrohrs. Aus den Rüben, deren Zuckergehalt durchschnittlich 12—18% beträgt, im Maximum aber bis 22% steigen kann, wird der Zucker in folgender Weise gewonnen[1]).

Die Rüben werden gewaschen und geschnitzelt. Durch Auslaugen (Diffusion), eventuell in Verbindung mit Abpressen, in geeigneten Apparaten unter Anwendung höherer (75—80° C) Temperaturen wird aus den Schnitzeln der Zuckersaft gewonnen, der nach weiterem Anwärmen (bis 90° C) in Scheidepfannen mit Kalk behandelt wird, um die Nichtzuckerstoffe (Faser, Eiweißstoffe, anorganische und organische Salze bzw. Säuren, Baktereien usw.) auszufällen. Um den Kalk, von welchem der größte Teil ungelöst bleibt, ein Teil als Kalziumhydroxyd und ein anderer in der Form von organischen Kalkverbindungen (Monosaccharid) sich in Lösung befindet, wieder abzuscheiden, leitet man aus Kohle und Kalkstein in geeigneten Anlagen erzeugte Kohlensäure in den aus Filtrationsgründen von dem Scheideschlamm noch nicht getrennten Saft (Saturation) und trennt den Schlamm vom Saft durch Filtration, worauf schließlich noch eine zweite bzw. dritte Saturation und Filtration (mit Kohlensäure oder schwefliger Säure) erfolgt.

Der so gewonnene hellgelbe, klare Dünnsaft mit einem Gehalt von 12—15% Extrakt wird in die Verdampfapparate genommen, eingedickt und der schwach alkalisch reagierende dunkler gewordene Dicksaft nochmals mit Kohlensäure und schwefliger Säure saturiert und filtriert.

Der filtrierte Dicksaft wird in Vakuumapparaten bis zur Bildung der Zuckerkristalle (Kochen auf Korn) eingedickt, worauf die fertige, kristallisierte Masse (Füllmasse) in die Kristallisatoren, große, mit Rühr-

[1]) Dr. H. Classen, Die Zuckerfabrikation 1922.

vorrichtungen versehene Apparate, abgelassen und zur weiteren Auskristallisation gebracht wird. Durch Zentrifugen wird alsdann der Sirup von den Kristallen getrennt und der so gewonnene Zucker gesiebt und gemischt.

Dieser Zucker bildet den Rohzucker (I. Produkt), der infolge anhaftenden Sirups hellgelb bis bräunlich gelb gefärbt ist und geringe Mengen von Mineralbetandteilen und organischen Nichtzuckerstoffen enthält und aus möglichst scharfen, glänzenden, gleichmäßig großen Kristallen bestehen soll.

Der Sirup wird wieder eingedickt und zwar entweder so weit, daß die Kristallisation erst nach dem Ablassen der Füllmasse aus den Apparaten erfolgt (blank verkochen), oder gleich auf Korn verkocht und in Kristallisatoren zur weiteren Auskristallisation gebracht. Der so entstehende, durch Zentrifugen wieder ausgeschleuderte Zucker ist der Nachproduktenzucker; der ablaufende Sirup die Melasse, welche noch ungefähr 50% Zucker enthält und eine Konzentration von etwa 83% besitzt.

Infolge des sehr hohen Gehaltes an Mineralstoffen und organischen Nichtzuckerstoffen ist aber der Zucker in der Melasse nicht mehr zur Kristallisation zu bringen. Zu seiner Gewinnung müssen vielmehr besondere, nur in den Raffinerien ausgeübte Verfahren (z. B. Strontian-Verfahren) angewendet werden.

Der Rohzucker enthält Salze und organische Nichtzuckerstoffe in wechselnden, von der Zusammensetzung der Rüben und von der Verarbeitung abhängige Mengen solcher Höhe, daß dadurch sein Geschmack mehr oder weniger wesentlich beeinflußt wird.

Aus dem Rohzucker gewinnt man in den Weißzuckerfabriken den weißen Zucker durch besondere Reinigungsverfahren.

Der Kristallzucker (Granulated) ist ein Zucker, der durch möglichst vollständiges Abschleudern des Sirups vom Rohzucker unter Nachwaschen mit Wasser, Dampf oder gesättigter Zuckerlösung gewonnen wird. Rohzuckerfabriken stellen ihn aus besonders sorgfältig verarbeiteter Füllmasse von hoher Reinheit her, vielfach unter Zusatz von Blankit (unterschwefligsaurem Natron) oder Ultra marin zwecks Bleichens.

Während der Kristallzucker noch warm und etwas feucht aus der Trommel entleert wird, wird der Pilé-Zucker, ein in unregelmäßigen Stücken in den Handel kommender Zucker, in der Trommel getrocknet, damit er zu einer festen Kruste zusammenbäckt, die dann in Stücke zerschlagen werden muß.

Die bei der Weißzuckergewinnung abgeschleuderten Sirupe werden nach ihrer Reinheit getrennt aufgefangen. Der zuerst abgeschleuderte, weniger reine, als Grünsirup bezeichnete, wird auf Nachprodukte verarbeitet; der später abgeschleuderte, der Decksirup, mit Dicksaft wieder verkocht.

Die aus Rohzucker direkt gewonnenen Zucker (Kristallzucker, Granulated) gelten nicht als raffinierte Zucker im strengen Sinne des Wortes.

2. Als raffinierte Zucker (Raffinade) werden im allgemeinen nur solche verfeinerte Produkte bezeichnet, welche durch Auflösen des Rohproduktes und durch entsprechende Behandlung der Lösung erzeugt werden. Es geschieht das in den Raffinerien. Hier wird der Rohzucker erst einer Vorreinigung (Affination) unterworfen, was entweder durch Abschleudern des zuvor mit Sirup vermaischten Rohzuckers mit nachfolgendem „Decken", oder durch Waschen des getrockneten Zuckers mit gesättigter Siruplösung geschieht. So entsteht der Kristallzucker (Granulated), den auch die Rohzuckerfabriken aus sorgfältig verarbeiteter Füllmasse herstellen. Die übrige Masse wird zu einer etwa 60%igen Lösung gelöst; diese unter Zusatz von Kalk durch Filtration (Filterpressen, Knochenkohle) geklärt und im Vakuum bis zur Bildung von Korn (Feinkorn oder Grobkorn) eingedickt.

Aus der Füllmasse wird die Brodraffinade gewonnen, indem man die Masse in Zuckerhutformen einfüllt und erstarren läßt, den anhaftenden Sirup durch „Decken" mit reiner weißer Zuckerlösung entfernt, und die letzten Reste der „Decke" durch Absaugen (Abnutschen) beseitigt. Statt dessen kann die Entfernung des Sirups auch durch Zentrifugieren ausgeführt werden.

Würfelzucker ist ein in gleicher Weise gereinigter Raffinadezucker aus erstarrter Füllmasse.

Kandiszucker ein, durch sehr langsame Kristallisation gewonnener Zucker in großen, gutausgebildeten Kristallen.

Aus den von den Raffinadebroden und -würfeln ablaufenden Sirupen werden die Sekundabrode und -würfel (Melisbrode und -würfel), sowie Pilé, in der Trommel durch Trocknung zu fester Masse erhärteter und in Stücke zerschlagener Zucker, und gemahlener Zucker gewonnen. Die ersten Ablaufsirupe hiervon werden wiederum auf Zucker verarbeitet; sie bilden das III. Produkt der Raffinerien und sind noch sehr rein.

Die Abläufe vom III. Produkt rechnet man zu den Nachprodukten. Ihre Verarbeitung erfordert besondere Behandlung, um den kristallisierbaren Zucker daraus zu gewinnen.

Schließlich bleibt die nicht mehr kristallisationsfähige Melasse zurück, in welcher sich noch 48—50% Zucker befinden neben 30—32% Nichtzucker.

Die einzelnen Erzeugnisse besitzen folgende Zusammensetzung:

Rohzucker. (I, II und III Produkt.)		
Wasser	Saccharose	Asche
1—4%	88—97%	0,7—4%
Kristallzucker.		
Wasser	Saccharose	Asche
0,02—0,15%	93,3—99,85%	0,01—0,34%

Brod- und Hutzucker, Raffinadewürfel.
(Raffinadebrode, Melisbrode.)

Wasser	Saccharose	Asche
0,02—0,25%	99,4—99,9%	0,01—0,24%

Pilé.
(Raffinadepilé, Melispilé.)

Wasser	Saccharose	Asche
0,02—0,50%	98,0—99,5%	0,01—1,39%

3. Der Rohrzucker, welcher das polarisierte Licht nach rechts dreht, besitzt eine hohe Süßkraft und wird darum namentlich zum Süßen des Karamelbieres und ähnlicher süß schmeckender Biere verwendet. Er findet aber auch bei der Herstellung von nicht süßschmeckenden Bieren Verwendung, indem er als Zumaischmaterial, als Ersatz von Malz dient und nicht erst dem Biere nach erfolgter Gärung bzw. Lagerung, sondern schon der Würze im Sudhaus zugesetzt wird; unter gewissen Verhältnissen allerdings auch dem fertigen Biere (Zuckerkräusen), falls es bei Mangel an Bierkräusen oder aus anderen Gründen notwendig wird, dieses wieder in Nachgärung zu versetzen und triebkräftig zu machen. Zugelassen ist die Verwendung von Zucker in Deutschland, sofern er technisch rein ist, allgemein für die Herstellung von obergärigen Bieren, von untergärigen Bieren aber nur, wenn es sich um Export-(Ausfuhr-) biere handelt, was auf dieselben Gründe zurückzuführen ist wie die Zulassung von Reis und Mais.

V. Stärkezucker.

1. Die Bereitung des Stärkezuckers gründet sich auf die Anwendung des bekannten Vorganges, nach welchem die Stärke in verdünnter Lösung durch Säuren, namentlich Mineralsäuren, aber auch organische Säuren, beim Kochen in Zucker übergeführt wird. Beschleunigend auf die Verzuckerung und fördernd auf die Bildung möglichst großer Zuckermengen wirkt die Anwendung von Druck und höheren Temperaturen in geschlossenen Gefäßen bei kontinuierlicher Kochung, ferner die Anwendung einer möglichst weiten Verdünnung der Stärkemilch und die Benutzung verhältnismäßig großer Säuremengen.

Die Herstellung einer Lösung von absolut reinem Stärkezucker, selbst aus dem reinsten Rohmaterial, ist hierbei nicht zu erzielen, da neben dem Inversionsvorgang auch Umbildungen und Zerstörungen von Zuckersubstanz Platz greifen und bei längerer Ausdehnung der Kochzeit sich wieder Rückbildungen aus dem Traubenzucker vollziehen, wobei den Dextrinen ähnliche, schwer- bzw. unvergärbare Stoffe entstehen. Daneben bilden sich gefärbte Produkte von bitterem, röstigem Geschmack und scharfem Geruch.

In Deutschland dient hauptsächlich die Kartoffelstärke, in Amerika

dagegen fast ausschließlich Maisstärke als Rohmaterial für die Stärkezuckerbereitung.

Die zu verwendende Stärke muß hinsichtlich Reinheit höchsten Anforderungen entsprechen, da etwaige, durch die Gewinnung nicht beseitigte Verunreinigungen, wie Eiweißstoffe, bzw. deren Abbaustoffe (Aminosäuren usw.) bei der Verzuckerung unter Druck unerwünschte Geschmacks-, Geruchs- und Farbeveränderungen hervorrufen können. Im Unterschied zur Kartoffelstärke, welche auf mechanischem Wege durch Schlämm- und Flutverfahren weitgehend genug gereinigt werden kann, ist Maisstärke eventuell zuvor einer besonderen Behandlung auf chemischem Wege zu unterwerfen, was in der Weise erfolgt, daß die dünne Stärkemilch (12—15 auf 1000) mit 0,5—2% Säure versetzt und ½—4 Stunden bei 50—60° C gehalten wird, worauf die Säure mit den löslich gemachten bzw. abgebauten Eiweißstoffen entfernt, und die Stärke mit Wasser gründlich ausgewaschen wird.

Die Umwandlung der Stärke in Stärkezucker wird durch Behandlung der dünnen im Verhältnis von 20—30 zu 1000 hergestellten Stärkemilch mit 2—2,5%igen Mineralsäuren (in Deutschland bedient man sich der Schwefelsäure, in Amerika der Salzsäure) unter Kochung bei 2—2,75 Atm. Druck durchgeführt, bis eine Probe mit 95%igem Alkohol das Verschwinden des Dextrins anzeigt.

Die Verzuckerung ist dabei so zu leiten, daß möglichst viel Zucker, dagegen möglichst wenig Dextrin gebildet wird.

Die durch Abstumpfung der Säure (bei Verwendung von Schwefelsäure mit kohlensaurem Kalk), entstehenden Ausscheidungen (hauptsächlich an schwefelsaurem Kalk; sodann aber auch Fasern und Eiweiß, (namentlich bei Verwendung von unreinen Stärkesorten), werden durch Filtration, vornehmlich vermittels Filterpressen entfernt. Der Dünnsaft wird alsdann in Vakuumapparaten eingedickt, und der dabei noch zur Ausscheidung gelangende schwefelsaure Kalk durch erneute Filtration beseitigt, was bei der Neutralisation mit Soda bei Verwendung von Salzsäure zum Hydrolisieren entfällt, da nach der ersten Filtration keine Ausscheidungen mehr auftreten. Der durch Knochenkohle geklärte und entfärbte Dicksaft wird nun im Vakuum weiter eingedickt, bis er im erkalteten Zustande auszukristallisieren imstande ist; die Konzentration beträgt jetzt 78—82% Extrakt. Der erstarrte Zucker bildet den gewöhnlichen Zucker des Handels, der um so härter und körniger wird, je mehr Dextrose und je weniger Dextrin er enthält.

Um einen der Raffinade von Rohrzucker in bezug auf Zuckergehalt annähernd entsprechenden Zucker zu gewinnen, ist eine weitere Verarbeitung der Kristallmasse, wie sie aus dem Vakuumapparat entnommen wird, zwecks Auskristallisation erforderlich.

Nach Soxhlet gelingt es, ziemlich reine Dextrose in der Form des Hydrates durch langsame Kristallisation des bei 35—50° C gehaltenen

auf 38° Bé eingedickten Sirups zu erhalten. Dieses Verfahren findet aber in den Stärkezuckerfabriken keine Anwendung.

Ebenfalls sehr reine Dextrose, indes in der Form des Anhydrids, des wasserfreien Traubenzuckers, wird anderseits nach Behr in der Weise hergestellt, daß man die konzentrierte Stärkezuckerlösung von 42 Bé (78% Balling) in Kristallisierformen bei einer Temperatur von 40° C der langsamen Auskristallisation überläßt, nachdem zur Beschleunigung des Vorganges und zwecks ausschließlicher Ausbildung der Anhydridform ein bestimmt bemessener kleiner Zusatz von Anhydridzuckerkristallen ($^1/_{100}$% Saat) zugegeben; die Zuckerlösung gewissermaßen mit einer Reinkultur von Zuckerkristallen geimpft ist. Zur Trennung des Zuckers von der Mutterlauge (Sirup) wird die Masse dann ausgeschleudert. Der auf diese Weise, eventuell nach nochmaliger Umkristallisation, gewonnene Traubenzucker — als Anhydrid — ist rein weiß, von kristallinischem Gefüge, enthält nur wenig Wasser (bis zu 1%) und ist annähernd frei von Dextrin und anderen Verunreinigungen und besitzt einen reinen süßen Geschmack. Seine Süßkraft beträgt nur etwa $^3/_5$ von der des Rohrzuckers.

Aus dem von dem Traubenzucker-Anhydrid abgeschleuderten Sirup bildet sich nach dem Erkalten eine feste, harte braune Masse mit kristallinischem Bruch, der sogenannte Klimax-Zucker, welcher härter als der gewöhnliche Traubenzucker ist, 10—15% Wasser enthält und einen hohen Gehalt an Dextrose, bis 90% der Trockensubstanz, besitzt. Dieser Klimaxzucker — ein in Amerika gewonnenes Produkt —, dessen Herstellung auch in der Weise geschieht, daß die verzuckerte Stärke, ohne erst durch Knochenkohle filtriert zu werden, unter Zusatz von $^1/_{100}$% Anhydridkristallen direkt in Pfannen gegossen und die Masse nach dem Erstarren in kleine, wie mit einem Löffel ausgestochen aussehende Formen geschnitten wird, erfreut sich großer Nachfrage in englischen Brauereien.

Durch Zusatz von Zuckerkulör wird der Klimaxzucker erforderlichenfalls noch gefärbt. Anderseits wird auch weißer Klimax unter Benutzung der Filtration über Knochenkohle hergestellt.

Stärkezucker von annähernd demselben Zuckergrad, wie ihn reinster Rohrzucker besitzt, zu erzeugen, ist zwar als ein von der Technik gelöstes Problem anzusehen, das auch in Amerika fabrikmäßige Ausnutzung gefunden hat; zur Durchführung desselben bedarf es aber derartig ausgedehnter Anlagen und erweiterter Einrichtungen, und die Herstellungskosten werden derart verteuert, daß das Verfahren aus diesen Gründen, die besonders für die Wettbewerbsfähigkeit von ausschlaggebender Bedeutung sind, in den deutschen Stärkezuckerfabriken noch keinen Eingang gefunden hat. Bestimmend mag auch dabei der Umstand gewesen sein, daß ein Bedarf für völlig reine Dextroseerzeugnisse in großem Umfange nicht vorhanden ist, der Stärkezucker des

Handels mit seinem Gehalt an Dextrin indes für die in Frage kommenden Verwendungszwecke vollauf ausreicht

Die Handelsmarken von Stärkezucker weisen mehr oder weniger erhebliche Anteile an Dextrin, zugleich aber auch hohen Gehalt an Wasser auf. Bei der Verwendung zur Herstellung von Bier ist auf diese Zusammensetzung Rücksicht zu nehmen, denn nur dadurch, daß man die chemische Zusammensetzung kennt, ist man in der Lage, sich ein klares Bild über die Nutzanwendung in der Brauerei zu machen, sei es, daß es sich um eine Zugabe zur Würzepfanne, sei es, daß es sich um einen Zusatz zu einem späteren Zeitpunkt handelt.

2. Wie erheblich die chemische Zusammensetzung schwanken kann, möge aus nachfolgender Zusammenstellung einer kleinen Anzahl von Analysen entnommen werden, welche den Veröffentlichungen des analytischen Laboratoriums des Vereins der Stärke-Interessenten in Deutschland entstammen.

Zusammensetzung von Stärkezucker.

	Wassergehalt %	Extraktgehalt %	Dextrose %	Dextrin %	Säure %	Asche %
Nr. 1	15,7	84,3	69,1	15,1	—	—
Nr. 2	16,4	83,6	74,8	8,5	—	—
Nr. 3	18,5	81,5	72,2	9,1	0,123	—
Nr. 4	20,7	79,3	68,4	11,1	0,020	0,96
Nr. 5	22,9	77,1	69,6	7,2	0,054	0,32
Nr. 6	24,3	75,7	60,4	15,2	0,087	—

Nach Parow[1]) kann die Zusammensetzung, wie folgt, schwanken:

Wassergehalt	15,7	—22,9%
Extraktgehalt	77,1	—84,3%
Dextrosegehalt	62,9	—74,8%
Dextringehalt.	3,2	—15,7%
Säuregehalt	0,002—	0,123%
Aschegehalt . . (nicht angegeben)	0,32 —	0,96%[2])

3. Wird aber bei dem Verzuckerungsvorgang im Herstellungsverfahren nur eine 1%ige Säure und ein Druck von 2 Atm., statt 2% Säure und 2—2,75 Atm. Druck in Anwendung gebracht und der Vorgang früher unterbrochen, ehe die Verzuckerung eine vollständige ist, so entstehen Erzeugnisse, bei welchen der Gehalt an Dextrose kleiner, der an Dextrin aber größer ist als bei Stärkezucker. Sie gelangen unter dem Namen Stärkesirup in den Verkehr und sind infolge ihres hohen Dextrin-

[1]) Der Stärkezucker und seine Bedeutung in der Nahrungsmittelindustrie.
[2]) Nach Veröffentlichungen des analytischen Laboratoriums des Vereins der Stärke-Interessenten.

gehaltes, welcher die Auskristallisation verhindert, flüssig. Ihre Zusammensetzung stellt sich (wiederum nach Untersuchungen im analytischen Laboratorium der V. L. B. und von Parow) wie folgt:

Wassergehalt	14,5 —25,9%
Extraktgehalt	74,1 —85,5%
Dextrosegehalt	31,7 —44,8%
Dextringehalt	34,1 —46,8%
Säuregehalt	0,003— 0,035%
Aschegehalt	0,14 — 0,73%

Unter dem Namen Kapillarsirup kommt ein Sirup in den Handel, der besonders reich an Dextrin ist und wenig Asche enthält. Nach König ist seine durchschnittliche Zusammensetzung:

Wassergehalt	19,7 %
Dextrosegehalt	32,5 %
Dextringehalt	47,5 %
Aschegehalt	0,24%

Der flüssige Sirup und der feste Zucker weisen im Wasser- und Extraktgehalt grundsätzlich keine Verschiedenheiten auf. Ihre charakteristischen Eigenarten sind nur in dem hohen Dextrose- und niedrigen Dextringehalt beim Stärkezucker und im niedrigen Dextrose- und hohen Dextringehalt beim Stärkesirup begründet, wodurch die feste Form des ersteren und die flüssige Form des letzteren bedingt ist.

Die als Dextrose in den Analysen angeführten Werte sind nicht insgesamt als vergärbarer Zucker anzusprechen, da der aus der Kupferreduktion berechnete Dextrosegehalt infolge der, wenn auch nur schwachen reduzierenden Fähigkeit des Dextrins und der neben demselben vorkommenden Reversionsprodukte höher ausfällt, als der tatsächliche Betrag an Zucker ausmacht. Die Menge des vergärbaren Zuckers ist geringer als die durch Reduktion gefundene Zuckerzahl.

Einige Forscher vertreten die Ansicht, daß sich im Stärkezucker und -sirup auch Maltose befindet. Namentlich sind es englische Chemiker, welche dieser Auffassung huldigen. Inwieweit sie Berechtigung beanspruchen darf, ist noch nicht klargestellt.

4. Der Stärkezucker findet bei der Bierherstellung mehr als Malzersatz, denn als Süßungsmittel Verwendung, da er in seiner Süßkraft wesentlich hinter dem Rohrzucker und Invertzucker zurücksteht. Als Malzersatzmittel zur Anwendung gebracht, wird er bei der Würzebereitung im Sudhaus in der heißen Würze gelöst und unterliegt ebenso wie der aus Malz entstammende Zucker dem Gärangriff der Hefe bei der Haupt- und Nachgärung.

Er kann aber auch vorteilhaft unter Zusatz von Hefe zur Herstellung von Kräusen Verwendung finden, deren man sich dann besonders bedienen wird, wenn vermieden werden soll, daß durch den Kräusenzusatz klares Bier nach der Filtration durch Ausscheidung von Eiweiß

und Hopfenharz wieder der Gefahr der Trübung ausgesetzt wird, bzw. die Klärung eines an sich noch nicht reifen Bieres behindert oder hinausgeschoben wird, oder wenn Würzekräusen nicht zur Verfügung stehen. In gleicher Weise kann natürlich auch Rohrzucker für eine behelfsweise oder für eine zielbewußt vorzunehmende Kräusenbereitung Verwendung finden.

Der Brauwert des Stärkezuckers und -sirups liegt, sowohl wegen der schwankenden Werte des Extraktes vom Malz, als wegen des außerordentlich schwankenden Wertes vom Stärkezucker, innerhalb ziemlich weiter Grenzen. 100 kg Malz geben nicht mehr Extrakt wie 82—95 kg Stärkezucker bzw. ist der Brauwert von 100 kg Stärkezucker gleich dem von 105—122 kg Malz

VI. Invertzucker.

1. Der Invertzucker ist außerordentlich verbreitet in der Natur. Er findet sich in den Blüten und Früchten, bildet fast den ausschließlichen Bestandteil an Zucker im Honig und kommt auch im Malz vor, welches 2,0%—7,5% in Tr. enthält. Künstlich wird er aus Rohrzucker hergestellt, der durch Säure invertiert wird, wobei schon sehr geringe Mengen derselben imstande sind, in kurzer Zeit bei höheren Temperaturen eine vollständige Inversion durchzuführen.

So zeigten Wohl und Kollrepp[1]), daß sich 80%ige Rohrzuckerlösung durch 0,01 bis 0,02% des Zuckergewichtes an Salzsäure bzw. entsprechend verdünnten anderen Säuren bei 80—95° C innerhalb einer halben bis 1 Stunde vollständig und fast ohne weitere Zersetzung des einmal gebildeten Traubenzuckers invertieren lassen.

Die Anwendung der Kochtemperatur führt indes leicht zu Zersetzungen, zumal wenn die Behandlung nach Eintritt der vollständigen Inversion nicht sofort unterbrochen wird, indem die Fruktose zersetzt und die Bildung von mehr oder weniger gebräunten Restkörpern veranlaßt wird, die dann das Inversionsprodukt dunkel färben.

Nach erfolgter Inversion ist die Säure abzustumpfen, was zweckmäßig durch Soda geschieht. Wird zur Inversion Salzsäure verwendet, was meist der Fall ist, so trägt das bei der Umsetzung entstehende Kochsalz noch dazu bei, die Süßkraft zu erhöhen.

Der reine Invertzucker bildet einen farblosen Sirup von süßerem und angenehmerem Geschmack als Rohrzucker. Er läßt sich im Dunkeln beliebig lange ohne Veränderung aufbewahren, scheidet aber bei Einwirkung des Lichtes Glykose in Kristallen ab und wird schließlich bei weiterem Fortgang der Kristallisation fest, falls der Sirup stark genug ist.

Die Kristallmasse kann durch Erwärmen auf 60° C wieder verflüssigt und die flüssige Form in der Weise erhalten und vor neuer Aus-

[1]) Die Chemie der Zuckerarten von O. v. Lippmann.

scheidung von Kristallen geschützt werden, daß Rohrzucker oder Stärkesirup zugesetzt wird.

Der Invertzucker ($C_6H_{12}O_6$), welcher das polarisierte Licht nach links dreht, stellt ein Gemenge von gleichen Teilen Dextrose (Glukose, Traubenzucker) und Lävulose (Fruktose, Fruchtzucker) dar und ist direkt vergärbar.

In verdünnter Lösung bei Luftzutritt zersetzt er sich. Durch verdünnte Säuren wird er schon in der Kälte etwas angegriffen, in erheblicher Weise aber beim Kochen, wobei namentlich die Lävulose zuerst der Zerstörung anheim fällt.

Der Invertzucker kommt, teils unter seinem richtigen Namen als Invertzucker, teils, und das namentlich seit der Kriegszeit, in größeren Mengen als Kunsthonig in den Handel, der in fester schnittfähiger Form etwa 78—80% Zucker enthält. Bei flüssigem, für Brauzwecke verwendetem Invertzucker schwankt im übrigen der Zuckergehalt wesentlich, wie eigene gemeinsam mit Hirt ausgeführte Untersuchungen [1]) ergeben haben, denen zufolge bei 8 flüssigen Zuckern der Gehalt zwischen 68—82% lag, und annähernd zu gleichen Teilen aus Rohr- und Invertzucker bestand, während der Aschengehalt sich auf 0,05—0,8% stellte. Es kann auch das Verhältnis zwischen Rohr- und Invertzucker ein wesentlich anderes sein, da es von dem Grad der Inversion abhängt und dieser sich nach den jeweiligen Verwendungszwecken richtet. So schwanken denn auch die von König [2]) angegebenen Zahlen in weiteren Grenzen [3]).

Die flüssige Form wird für die Süßung obergäriger, dunkler, als Karamel- oder Malzbiere in den Verkehr gelangender Biere verschiedentlich bevorzugt. Den flüssigen Zustand stellt man auf verschiedene Art her. Einmal durch vorzeitige Unterbrechung der Inversion, wodurch ein Teil des Rohrzukers der Umwandlung entzogen wird; sodann durch angemessenen nachträglichen Zusatz von Rohrzucker zu vollständig invertiertem Zucker. In letzterem Fall hat es sich als praktisch erwiesen, den Invertzucker etwa mit derselben Menge Rohrzucker zu versetzen, um sowohl eine Gewähr für die Verhütung der Kristallisation zu haben, als auch eine geeignete Dünnflüssigkeit zu erhalten. Diese flüssigen Zucker nennt man auch flüssige Raffinaden.

2. Der Verwendung von Invertzuckerlösung glauben manche Kreise in der Praxis den Vorzug vor der Rohrzuckerlösung geben zu müssen, namentlich mit der Begründung, daß durch den Invertzucker dem Biere ein erhöhter Süßgeschmack verliehen wird. Diese Auffassung ist nur

---

[1]) Jahrbuch der V. L. B. 1911, S. 500.

[2]) Chemische Zusammensetzung der Nahrungs- und Genußmittel, Bd. I.

[3]) Wassergehalt . . . . . 20—30%
Sacharosegehalt . . . . 30—62%
Invertzuckergehalt . . . 8—40%
Aschegehalt . . . . . 0,04—3,5%

zum Teil und bedingt zutreffend, sofern Invertzucker verwendet wird, welcher aus verhältnismäßig aschereichem Rohrzucker hergestellt ist, welcher an sich schon eine stärkere Süßkraft besitzt und dann noch durch das bei der Neutralisation entstehende Kochsalz eine weitere Verstärkung erfährt. Sie gilt indes weniger, wenn zur Inversion nicht Salzsäure, sondern andere Säuren, auch organische Säuren benutzt werden. Sie gilt dann um so weniger, wenn die Biere der Pasteurisation unterworfen werden, denn hierbei vollzieht sich in gleicher Weise eine Inversion unter der Wirkung der Säuren des Bieres wie bei der fabrikationsmäßigen Herstellung von Invertzucker. Bei Faßbieren indes, welche nicht pasteurisiert werden, haben die Säuren und das Invertin des Bieres im allgemeinen nicht Kraft genug, eine vollständige Inversion des Rohrzuckers durchzuführen, sowohl bei der Lagerung des gesüßten Bieres im Lagerkeller der Brauerei, wie bei der Lagerung des filtrierten Bieres im Wirtekeller, weil die Temperaturen zu niedrig sind, um in der zur Verfügung stehenden Zeit, bis zum Ausschank des Bieres, volle Wirkung auszuüben. Diese erhalten durch den Invertzucker einen süßeren Geschmackseinschlag als durch Rohrzucker.

Der karamelisierte Brauzucker, dessen sich Brauereien zum Süßen auch vielfach mit Vorteil bedienen und der ebenfalls in flüssigem Zustand in den Verkehr gelangt, stellt ein Erzeugnis dar, welches neben dem Rohr- und Invertzucker einen erheblichen Anteil an Nichtzuckerstoffen enthält. Infolge der unter Zusatz kleiner Mengen von Alkali bewirkten Erhitzung wird ein Teil des Zuckers unter Verfärbung karamelisiert und damit in einen für die Vergärung unzugänglichen Zustand übergeführt.

Man schätzt deshalb diesen Sirup, weil er einerseits einen dem Honig ähnlichen süßen Geschmack besitzt, anderseits aber in erheblichem Umfange Extraktstoffe enthält, welche der Vergärung nicht unterliegen.

Invertfarbzucker.

3. Es sind das dunkel gefärbte, süßschmeckende Zuckerlösungen, welche zugleich zum Färben und Süßen dienen. Sie werden gewöhnlich durch Vermischen von Kulör mit Rohr- und Invertzucker bzw. mit schwach invertiertem Rohrzucker hergestellt und finden teilweise auch Verwendung für die Herstellung von Süßbieren.

Vom Verfasser untersuchte Invertfarbzucker hatten folgende Zusammensetzung:

Wassergehalt	35—38%	der Zuckerlösung
Extraktgehalt.	62—65%	„ „
Invertzucker	7—12%	„ „
Rohrzucker	45—50%	„ „
Aschegehalt	0,046—0,054%	„ „
Säure (als Milchsäure).	0,074%	„ „
Durch Hefe vergärbar.	85—90%	„ „

100 g der Zuckerlösung besitzen eine Farbentiefe von 800—1200 n/10 Jod, entsprechend einem Farbentypus von 14 000—18 000.

VII. Zuckerkulör.

1. Das Ausgangsmaterial für die technische Herstellung ist mehr und mehr der Stärkezucker respektive Stärkesirup geworden, der dem Rohrzucker vorgezogen wird.

Die Herstellung beruht auf der Zerstörung des Zuckers bei der Erhitzung auf hohe Temperaturen unter Luftzutritt und Bildung von Karamel und Huminkörpern, welche in Wasser und auch stärkerem Alkohol löslich sind und sich durch stark färbende und brenzlich bitter schmeckende Eigenschaften auszeichnen.

Bei der Erhitzung, die erfahrungsmäßig bis auf 180—200° C vorgenommen werden muß, ist es notwendig, wegen des starken Schäumens der Masse flache, weite Kessel zu benutzen, und vorteilhaft auch kohlensaures Ammonium, Soda oder Ätznatron in bestimmtem Verhältnis zuzusetzen, um eine möglichst hohe Färbekraft durch weitgehende Zersetzung des Zuckers zu erreichen.

Die fertig erhitzte Masse, die nunmehr einen brenzlichen Geruch, dunkle Farbe und zähen Fluß angenommen hat, wird mit Wasser auf etwa das Doppelte verdünnt, durch Tücher filtriert und in Fässer ausgegossen.

Bei der Herstellung ist darauf Bedacht zu nehmen, welchen Gebrauchszwecken die Kulör dienen soll. Vor allem wird eine vollständig klare Löslichkeit nicht nur in Wasser, sondern in den zu färbenden alkoholischen Flüssigkeiten (Spirituosen, Wein, Bier) verlangt.

So muß die zur Färbung der Spirituosen verwandte Kulör in 80%, die Bierkulör in 75%igem Alkohol löslich sein.

Da der Löslichkeitsgrad in Alkohol in erster Linie von dem Gehalt an Dextrin abhängt, welcher in dem für die Herstellung benutzten Zucker enthalten ist, so muß schon bei der Auswahl des Ausgangsmaterials Rücksicht darauf genommen und Stärkezucker mit möglichst niedrigem Dextringehalt verwendet werden. Rücksicht zu nehmen ist aber auch darauf, daß ein zu langer und zu hoher Erhitzungsprozeß die Löslichkeit beeinflußt, weswegen es erforderlich ist, das richtige Zeitmaß und die richtige Temperatur innezuhalten.

Kommt es darauf an, Kulören herzustellen, die verhältnismäßig weniger von scharf bitteren Geschmacksstoffen enthalten, welche sonst unvermeidlich bei der üblichen Art der Herstellung entstehen, so bietet sich in der Anwendung des Vakuums beim Erhitzen ein wirksames Mittel, da hierbei die Bildung dieser Stoffe umgangen wird.

Die Zuckerkulör verleiht dem Bier einen gelbbraunen Schaum und

gibt ihm einen stark röstaromatischen, vollen und dabei schwach bitteren Geschmack.

2. Die Färbekraft ist eine sehr hohe und übersteigt die des Farbmalzes um ein mehrfaches (4—6 fach). Es besitzen 100 g Kulör eine Farbentiefe von etwa 800—1 600 ccm n/10 Jodlösung, entsprechend einem Farbentypus von 12 000 bis 24 000.

Beim Zusatz zum Bier soll eine Trübung nicht entstehen. Eine solche tritt aber unter Umständen auf, namentlich dann, wenn der Säuregehalt ein zu hoher ist.

Zuckerkulören enthalten noch vergärbaren Zucker, dessen Menge je nach der Stärke der bei der Herstellung eingetretenen Zersetzung und je nach der Art des verwendeten Zuckers verschieden, im allgemeinen aber gering ist. Vom Verfasser untersuchte Kulören hatten einen zwischen 4% und 15% des Gewichts der Kulör betragenden Gehalt an gärungsfähigem Zucker, der indes nicht als ausreichend angesprochen werden kann, um anregend auf die Nachgärung zu wirken, da es sich immer nur um geringe Mengen handelt, welche mit dem Färbemittel, selbst im Höchstfalle, in das Bier gelangen.

Zusammensetzung der Zuckerkulören.

(Nach Untersuchungen der V. L. B. und des Verfassers.)

Wassergehalt	22—35%	der Flüssigkeit
Extraktgehalt	66—78%	„ „
Vergärbarer Zucker (durch Hefe vergoren)	4—15%	„ „
Asche	0,07— 0,35%	„ „
Säure (als Milchsäure berechnet)	— 0,88%	„ „

VIII. Farbebiere.

Man hat zwischen wirklichen, zum Färben dienenden Bieren und den als Farbebiere bezeichneten, in Handel gelangenden Färbemitteln, welche weniger Biere als Malzextrakte sind, zu unterscheiden. Während erstere einer regelrechten Gär- und Lagerkellerbehandlung unterworfen sind, handelt es sich bei den sogenannten Farbebieren um aus Darr- und Farbmalz, bzw. Karamelmalz hergestellte, nach begonnener Angärung eingedickte Extrakte.

Von diesen, welche eine ansehnliche Färbekraft besitzen können, diesbezüglich aber doch an die der Zuckerkulör nicht heranreichen, zeigten einige Erzeugnisse folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
Wassergehalt	51,4%	74,2%	60—67%
Extrakt	48,6%	25,8%	33—40%
Eiweiß	3,25%	1,54%	
Asche	1,04%	0,7 %	
Phosphorsäure	0,33%	0,21%	
Zucker (durch Hefe vergärbar)	20% (entsprechend 42% des Extraktes)	2,5% (entsprechend 10% des Extraktes)	
Färbekraft von 100 g des Farbebieres	330 ccm n/10 Jod	500 ccm n/10 Jod	900—1000 ccm n/10 Jod

Die Herstellung von wirklichen Farbebieren geschieht in üblichem Brauverfahren; nur ist zu beachten, daß die Mitverwendung von Farbmalz respektive Karamelmalz, entsprechend dem erforderlichen großen Anteil desselben, je nach der Qualität und der Behandlung bei dem Röstprozeß zu regeln ist und ein bestimmtes Maß nicht überschreiten darf, um nicht die Abläuterung zu verhindern. Immerhin kann der Farbmalzanteil bis auf 70% der Schüttung bemessen werden, ohne daß sich unter Umständen wesentliche Schwierigkeiten ergeben.

Von den flüssigen Färbemitteln muß ganz allgemein verlangt werden, daß, wenn sie ohne Anstände zum Färben Verwendung finden sollen, in dem damit versetzten Biere keine Trübung und Entfärbung hervorgerufen wird. Die Entstehung von Trübungen, welche je nach den Verhältnissen mit geringeren oder stärkeren Entfärbungen verbunden sind, ist teils die Folge von Ausfällungen von Farbkörpern des Färbungsmittels durch die Säure des Bieres, zum Teil aber auch durch die Umsetzung der ersteren mit den Eiweißstoffen des Bieres und dann besonders geeignet, Betriebsstörungen hervorzurufen, schädigend auf das Bier einzuwirken, Veranlassung zu Beanstandungen seitens der Abnehmer zu geben, wenn der Zusatz erst nach der Filtration des Bieres auf dem Versandgebinde erfolgt. Die Ausscheidungen, welche namentlich bei Verwendung von Kulören mit hohem Säuregehalt — und es sind solche schon mit einem bis zu 2,4% betragenden Säuregehalt festgestellt — auftreten, entstehen nicht immer sofort oder in kurzer Zeit nach dem Zusatz, sondern oftmals erst nach einiger Zeit und auch erst in der Kälte.

Bei Kulören dieser Art können die nachteiligen Beeinflussungen nur dadurch ausgeschaltet werden, daß die Zugabe schon im Sudhaus erfolgt, wo noch die Möglichkeit besteht, die durch die Ausfällungen hervorgerufenen Veränderungen durch entsprechende Erhöhungen des Zusatzes auszugleichen und die Ausfällungen mit dem Trub zu beseitigen.

Die Beseitigung der Ausscheidungen läßt sich allerdings auch dann noch durchführen, wenn die Kulör auf das Lagerfaß zugesetzt und den Bieren noch Zeit genug gelassen wird, die Ausscheidungen in das Geläger abzustoßen. Ausreichend kann hierfür schon unter Umständen ein Zeitraum von 3—4 Tagen sein.

Tel. 399-80
Nr. 46

Zakład Przemysłu Fermentacyjnego
Wyższej Szkoły Gospod.
Łódź, ul. Wólczańska

Kapitel III.

Hopfen.

I. Hopfenbau einschließlich Einlagerung.

A. Anbaugebiete.

Wie für den Bau jeder Kulturpflanze, so müssen auch für den Anbau von Hopfen die geeigneten Bedingungen, sei es in der Beschaffenheit des Bodens, in der Standortfrage und in den klimatischen Verhältnissen gegeben sein, wenn ein lohnender Anbau getrieben und hochwertige Qualität erzeugt werden soll. Besonders günstige Bedingungen finden sich in Mitteleuropa, welches 80% der gesamten Welternte in verschiedenen kleinen und größeren, zum Teil weit zerstreuten Anbaugebieten erzeugt.

Am besten gedeiht der Hopfen auf mittelschweren, Mergel-, Lehm- und Lößböden, welche möglichst tiefgründig sind, um dem besonders ausgeprägten Tiefenwachstum der Wurzeln denkbar günstige Bedingungen zu geben. Unter gewissen Voraussetzungen sind auch Moorböden für die Anlage von Hopfengärten geeignet, während leichte sandreiche Böden wegen der geringen Wasserbindekraft im allgemeinen für die Kultur von Hopfen ausscheiden, womit indes nicht in Widerspruch steht, daß vereinzelt lohnender Qualitätsbau auf solchen Böden getrieben wird, wenn zugleich durch den Grundwasserstand das starke Wasserbedürfnis der Pflanze Befriedigung findet.

Wegen des großen Wasserbedürfnisses ist es nicht nur erwünscht, daß die Bodenfeuchtigkeit durch ausreichende Wasserbindekraft des Bodens und verhältnismäßig hohen Grundwasserstand befriedigt wird, sondern daß außer der Gunst des Standortes auch angemessene klimatische Bedingungen vorherrschen müssen, welche durch reichliche Niederschläge für den durch starken Stengel- und Blattwuchs benötigten Wasserbedarf und für die durch die große Blattoberfläche erfolgende starke Wasserverdunstung Ersatz leisten.

Windgeschützte Lagen sind vorzuziehen, um Verheerungen an den hochkletternden, leicht beweglichen Ranken tunlichst einzuschränken. Andererseits sind zu stark geschützte, eingeschlossene Lagen, zumal wenn sie feucht sind, nicht günstig, da der Pflanze dann vielfach Gefahr durch tierische und pflanzliche Schädlinge droht.

Im Unterschied zum Gerstenbau, welcher zwar, soweit es sich um Braugerste handelt, meist auch auf mehr oder minder geschlossenen Anbaugebieten, daneben aber auch in jedem anderen, in landwirtschaftlicher Kultur hochstehendem Gebiet, selbst weit zerstreuten, kleinen Ackerflächen, betrieben wird, wird der Hopfen fast ausnahmslos auf kleinen, zum Teil scharf umrissenen Gebieten gebaut, obgleich nicht minder günstige Standorts- und klimatische Verhältnisse in anderen Gebieten vorhanden sind, und den Anbau in lohnender Weise gestatten würden. Wenn die Entwicklung des Hopfenbaus einen derartigen Verlauf genommen hat, so müssen es ganz besondere Verhältnisse sein, welche derselben in diesem Sinne Vorschub geleistet haben.

Es werden nicht nur besonders günstige Standorts- und klimatische Verhältnisse sein, welche zu der Bildung von geschlossenen Anbaugebieten führten, sondern es wird hinzukommen müssen ein besonderer Sinn des Landmannes für Zucht und Pflege der Hopfenpflanze, der sich von Nachbar auf Nachbar überträgt und vom Vater auf den Sohn vererbt, so daß eine enge Interessengemeinschaft entsteht. Vor allem wird aber der Gesichtspunkt mit ausschlaggebend gewesen sein, daß die Ernten von vereinzelten, zerstreut liegenden Hopfengärten nur schwierig abzusetzen sind, sei es, daß sie dem Zugriff der Brauereien zu weit entfernt sind, sei es, daß der Handel kein lohnendes Geschäft darin findet, diese zerstreuten Hopfenpflanzungen aufzusuchen, sei es, daß bei nicht günstigen Ernten eine Verwertung unter Umständen völlig unmöglich wird.

Der Hopfen benötigt bekanntlich nach der Pflücke eine sorgfältige Nachbehandlung durch Trocknen, um lagerfest zu werden, was bei dem frischen Hopfen mit seinem verhältnismäßig hohen Wassergehalt nicht der Fall ist. Dem einzelnen Hopfenbauern fehlt aber vielfach die notwendige Anlage, um die Trocknung schließlich mit Hilfe künstlich erwärmter Luft vorzunehmen, bzw. wird er sich oft scheuen, eine solche Anlage, da er im Ungewissen ist, wann er sie benötigt, aufzustellen. Alles das sind keine Schwierigkeiten für eng gesiedelte Hopfengärten.

Dem Hopfenhandel muß die Möglichkeit gegeben sein, auf engem Gebiet durch Aufkauf vieler, selbst kleiner Posten solche Mengen zusammen zu bringen, daß sowohl die Verfrachtung an die abnehmenden Brauereien, wo sie auch gelegen sind, sich in jeder angeforderten Menge durchführen läßt und lohnt, daß aber auch weiterhin die Möglichkeit vorhanden sein muß, jeden beliebigen, selbst kleinsten Posten in verhältnismäßig kürzester Zeit zu sammeln und ihn einer gründlichen Behandlung durch künstliche Trocknung auf Darren usw. zwecks Konservierung in größeren Massen zu unterziehen.

Durch das Zusammendrängen der Anbauflächen wird einesteils den direkt von den Produzenten kaufenden Brauereien der Ankauf erleichtert und der Hopfenhandel in die Lage versetzt, in engen Gebietsrahmen

die Ernten zu erfassen, je nach Bedarf zu größeren Posten zu vereinigen, schnell zu konservieren und für den Versand fertig zu stellen. Dieses Moment der leichten Erfaßbarkeit ist vielleicht das allerentscheidendste bei der Bildung geschlossener Anbaugebiete gewesen. In diesem Sinne erklärt sich auch die Bildung verschiedener Zentren in einzelnen größeren Gebieten, in welchen die Ernten der Umgegend zusammenfließen. Diese Zentren sind dann schließlich zur Markenbezeichnung für den in dem betreffenden Kreis gebauten Hopfen geworden. Genannt seien nur die Namen: Spalt, Kinding, Wolnzach, Au, Mainburg, Tettnang, Saaz, Auscha, Dauba, Kent (England).

Unter den jeweiligen Kulturverhältnissen, unterstützt durch Boden und Klima, haben sich im Laufe der Zeit, wobei jedenfalls eine gewisse, von Jahr zu Jahr vererbte, strenge, planmäßige Behandlung der Gärten in bezug auf Auswahl der Fexer, Pflanzweite, Anleitung der Ranken usw. eine wesentliche Rolle spielt, bestimmte gemeinsame Eigenschaften für den Hopfen der einzelnen Gebiete herausgebildet, so daß vielfach diese Gleichartigkeit in Form und Größe der Dolde, Gliederung der Rippen, in dem Ansatz, bzw. in dem Fehlen von Körnern, Gestalt der Deck- und Vorblätter, im Lupulinansatz und besonders in der Aromabildung nicht nur charakteristisch für die betreffenden Anbaugebiete geworden ist, sondern auch das Merkmal einer Sorte wurde, welche man mit dem Namen des Anbaugebietes identifizierte. Man kaufte, und kauft auch heute noch unter dem Namen eines Anbaugebietes, bzw. des Zentrums eines Anbaugebietes Hopfen bestimmter Qualität. Dabei ist indes die alte Erfahrungstatsache nicht aus dem Auge zu lassen, daß niemals alle Felder desselben Anbaugebietes Hopfen ganz gleicher Beschaffenheit liefern, daß Einflüsse von pflanzlichen und tierischen Schädlingen, welche die einen Gärten mehr, die anderen weniger heimsuchen, sich in ungleichem Maße auswirken, daß Witterungsunbilden in Gestalt von Sturm, Regenschauern und Hagel strichweise Gärten treffen, und daß auch infolge verschiedenerlei Umstände, wie in der Verteilung von Sonnenschein und Regen, Wind und Ruhe, in der Gestaltung der Temperaturverhältnisse usw. jahrgangsweise ganz verschiedene Rückwirkungen auf Ausbildung der Dolden in Form und Füllung eintreten können. Charakteristische Eigenschaften einer Sorte können dadurch mehr oder minder weitgehend verschoben werden. Und dabei sind die unter normalen Verhältnissen für die einzelnen Sorten sich herausbildenden Gemeinsamkeitseigenschaften selten so scharf umrissen, bzw. gegeneinander abgegrenzt, daß sie mit Sicherheit eine Identifizierung der Sorte gestatten. Was für die Sorte gilt, ist auch ohne weiteres auf die Anbaugebiete zu übertragen.

Spricht man also von einer bestimmten Sorte, wie Saazer, Spalter, Hallertauer, Kindinger, Tettnanger usw., bzw. von einem bestimmten Anbaugebiet, so hat man zwar einen gewissen Anhaltspunkt dafür,

daß Hopfen, welche hier gewachsen sind, sofern sie der dem betreffenden Anbaugebiet eigenen Sorte angehören, in gewissen Eigenschaftsgrundlinien übereinstimmen, doch nicht die unbedingte Gewißheit, daß sie auch alle gleichwertig sind. Dabei bleibt aber die Tatsache bestehen, daß die Hopfen aus Gebieten, welche im Qualitätsbau überlegen sind, normale Entwicklungs- und Reifebedingungen vorausgesetzt, seitens des Handels und der Brauindustrie allgemein höher bewertet und bezahlt werden.

Als Anbaugebiete in Deutschland kommen in Frage: 1. Bayern: Spalt und Kinding, ober- und niederbayerische Hallertau mit Au, Mainburg, Wolnzach usw., Hersbruck, Aischgrund; 2. Württemberg: Tettnang-Bodensee, Rotenburg-Neckar; 3. Baden: Schwetzingen. In der Tschechoslowakei: Saaz, Auscha, Dauba; in Österreich: Steiermark; Polen, Ungarn, Siebenbürgen. In Frankreich: Elsaß-Lothringen, Burgund. In Belgien: Alost-Brabant und Poperinghe. In England: Kent. In Nord-Amerika: Oregon, Kalifornien.

B. Sorten.

Die zum Anbau gelangenden Sorten unterscheidet man 1. nach ihrem Ursprungsgebiet, 2. nach ihrer Reifezeit, 3. nach der Farbe der Reben (rot oder grün). Stark verbreitet sind:

a) Saazer (ein Rothopfen), welcher mit seinem feinen, milden Aroma, seiner mittelgroßen breit-elliptischen verhältnismäßig weit gegliederten Zapfenform mit zu den besten Sorten zählt. Er ist ein Frühhopfen. Aus dem Saazer haben sich Schwetzinger, Tettnanger, welcher sowohl als Früh- wie als Späthopfen gebaut wird, Neutomischler, Auschaer Rothopfen, Steirischer usw. entwickelt, welche die hochwertigen Eigenschaften der Mutterpflanzen auf ihre neuen Anbaugebiete mit übernommen haben;

b) Spalter, ebenfalls ein Rothopfen, welcher aber eine kleinere, sich mehr der Kugelform nähernde Dolde besitzt, auch im Aroma, welches nicht minder hochedel und mild ist, etwas abweicht;

c) Hallertauer, ein mehr in länglicher, spitz zulaufender Form wachsender Hopfen, welcher sich durch enggliedrige Spindel und sehr reichen Lupulinansatz auszeichnet, außerdem ein kräftig hervortretendes, dabei angenehmes Aroma besitzt;

d) Kindinger, Hersbrucker, Aischgrunder, Rotenburger, Posener, Elsäßer Hopfen; alles Sorten, welche weniger starke Prägung in Doldenform- und -gleichmäßigkeit aufweisen;

e) Auschaer Grünhopfen, der nicht selten Dolden mit knoblauchartigem Geruch aufweist;

f) Carnau und Groenebelle, die hauptsächlichsten Sorten, welche in Belgien gebaut werden, und sich durch ihre sehr große

Wuchsform mit langgezogenen Spindelgliedern, großen Reichtum an Früchten und geringen Lupulingehalt kennzeichnen;

g) Goldings, die vorherrschende Sorte in England, ein kleinzapfiger Hopfen mit süßlichem, an Quitten erinnerndem Aroma. Den Goldings zuzurechnen sind auch Fuggles und Bramlings;

h) Pacific-, Palmer-Seedling-, Cluster-, Canada-Hopfen, welche in Nord-Amerika angebaut werden.

C. Hopfengarten.

Bei der Anlage von Hopfengärten (Abb. 29 u. 30) wird in der Weise verfahren, daß nach einer sehr gründlichen, tiefen Bodenbearbeitung

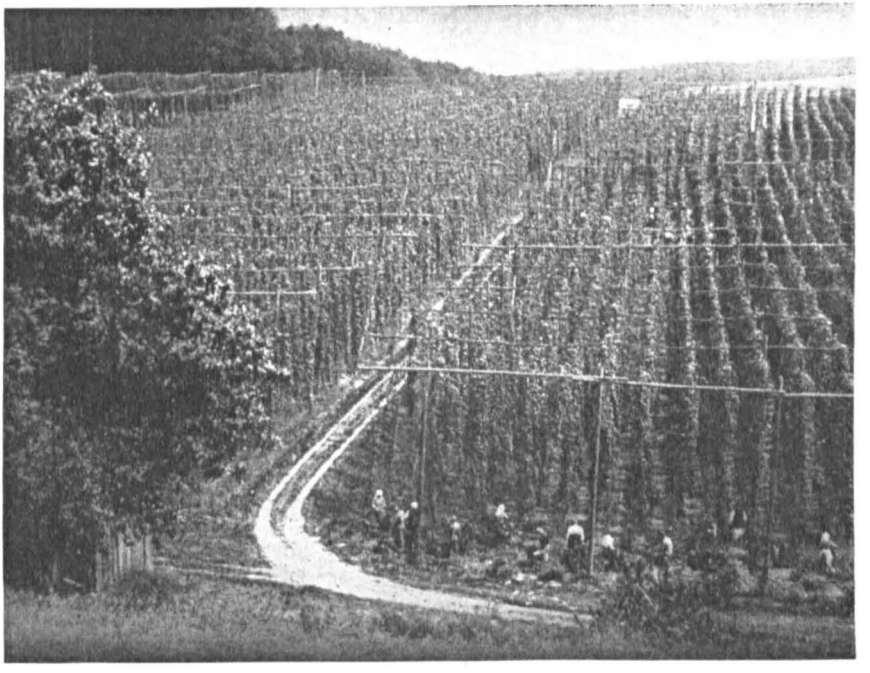


Abb. 29. Hopfengarten.

Fexer zu 2—3 Stück an einer Stelle 15—20 cm tief in die Erde gelegt, und mit Erde bedeckt werden. Damit die einzelnen an Draht oder an Stangen hochgeleiteten Ranken jedes Stockes auf das sorgfältigste durch Anbinden, Beschneiden usw. gepflegt, und in weitestem Maße der Sonnenbestrahlung ausgesetzt werden können, werden die Stöcke in einer Entfernung von 1—2 m gesetzt. Im ersten Jahr entwickelt sich die junge Pflanze (Jungfernhopfen) zwar schon reichlich durch Bildung kräftiger

Ranken, liefert aber noch keine Erträge. Sie bringt auch im zweiten Jahr nur erst einen mäßigen Ertrag; vom dritten Jahr erst wird sie voll ertragsfähig.

Um die Nährstoffbewegung in der Pflanze in allererster Linie der Bildung eines reichen Doldenansatzes und der kräftigen Ausbildung der Dolden nutzbar zu machen, ist es erforderlich, den größten Teil der unter der Erde befindlichen, im letzten Jahre aus dem Rhizom herausgewachsenen Reben und Wurzelausläufer abzuschneiden. Diesen „Schnitt" führt man teils im Frühjahr, teils im Herbst, meistens aber



Abb. 30. Hopfengelände.

im Frühjahr aus, und bezeichnet ihn als Frühschnitt, sofern er in den Monaten März—April, als Spätschnitt, wenn er in den Monaten April bis Mai vorgenommen wird. Von einem Stock leitet man nur 2 bzw. 3 Reben hoch, um die gesamte Aufnahme von Nährstoffen auf diese wenigen Ranken zu konzentrieren, und für die Doldenbildung reichlich Lichtzutritt zu schaffen.

Diesen Zielen dient auch das Abschneiden der Seitentriebe am unteren Teil der Pflanze, das Köpfen der Mehrzahl der stehenbleibenden Triebe und das Hochleiten an Draht oder Stange. Zur Behinderung der Loslösung der Ranken von der Leitstange, was durch mancherlei Umstände herbeigeführt werden kann, namentlich auch durch die

Schwere der Dolden und Seitentriebe, und zum Schutz gegen Windschäden bindet man die Ranken fest.

Zum Hochleiten dienen entweder Draht oder Stangen, an denen man die Hopfen je nach Wahl auf 1,5—10 m hoch leitet. Der niedrigen Anlagen bedient man sich nur seltener, obgleich sie für die Pflege und Bearbeitung der Pflanze bequemer sind, da sich die Ranken nicht so ausgiebig entwickeln und auch nicht in dem ausgiebigen Maße Dolden hervorbringen, bzw. Erträge liefern, als die hohen Anlagen. Zudem bieten sie, da man sie an den unteren Teilen nicht so ausgiebig entlauben kann, den tierischen Schädlingen leichter Zugang. Die hohen Drahtanlagen sind wiederum den Stangenanlagen vorzuziehen, weil die Stangen mit ihren rissigen Rinden von den Schädlingen gern zur Eiablage, zur Verpuppung und zur Überwinterung aufgesucht werden, und dadurch der Übertragung von Jahr zu Jahr in weitestem Maße Vorschub geleistet wird, zumal durch Anbrennen der Stangen keineswegs mit Sicherheit alles Ungeziefer vernichtet wird.

Die Pflücke, welche im August—September stattfindet, soll erst nach Eintritt voller Reife erfolgen, da die Vollreife erst die denkbar weitgehendste Füllung der die wertvollen Stoffe des Hopfens enthaltenden Drüsenorgane bringt. Ein zu spätes Pflücken ist meistens mit dem Nachteil verbunden, daß die Dolden eine unerwünschte, den Kaufwert vermindernde Färbung annehmen, welche als Stangenröte bezeichnet wird und namentlich in auffälliger Weise bei regnerischem Wetter zu entstehen pflegt. Zu früh gepflückte Hopfen besitzen dagegen wegen ihrer Unreife geringeren Wert, wofür die meist mit der frühzeitigen Pflücke bezweckte Sicherung der grünen Farbe keinen, auch nur annähernden Ausgleich zu bieten vermag. Den vollreifen Zustand erkennt man an dem Schluß der Zapfen, an dem Übergang der grünen in mehr oder minder gold- bzw. grüngelbe Farbe, und an dem glänzenden Aussehen der prallen, fast körnigen Drüsen.

D. Gartenschädlinge.

1. Tierische Schädlinge.

Die Hopfenpflanze wird von mancherlei Schädlingen, teils tierischer, teils pflanzlicher Art heimgesucht. Von den tierischen Schädlingen sind besonders zu nennen: (nach Fruwirth: Hopfenbau und Hopfenhandel).

Die rote Spinnmilbe (Tetranychus telarius).

Die etwa 1,5 mm große Spinne überzieht mit einem weißen Gespinst die unteren Seiten der Laubblätter und legt ihre hellgelben Eier unter das Gespinst. Aus den Eiern entwickeln sich Larven, welche sich mehrmalig häuten und schließlich als rote Spinnen in Erscheinung treten. Besonders günstig für die Entwicklung dieses Schädlings ist heiße,

trockene Witterung. Bei ungünstigem und namentlich kaltem Wetter sucht die Spinne dürre Blätter und Rindenteile auf, wo sie ihre Eier in Form von rötlichen Kolonien ablegt. Die von der Spinne befallenen Ranken nehmen Bräunung bzw. Rötung der Laubblätter und Dolden an. Die Krankheit ist wegen dieser Bräunung allgemein als Kupferbrand (Abb. 31) bekannt. Als wirksamstes Mittel zu ihrer Bekämpfung hat sich Bespritzung mit Petroleumemulsion erwiesen.

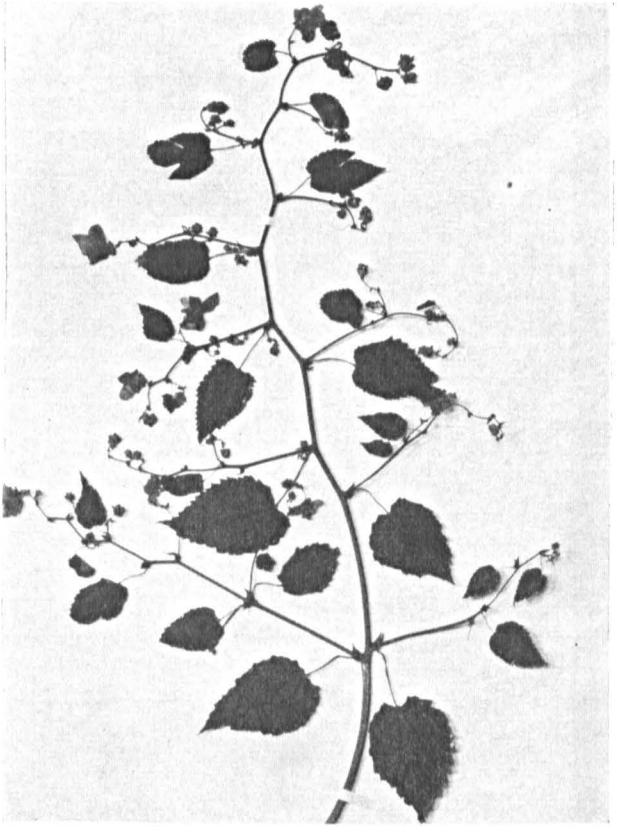


Abb. 31. Verkümmerte Zapfen infolge Kupferbrand.

Die Hopfenblattlaus (Aphis humuli).

Sie spritzt aus ihren Hinterleibsröhren einen süßen Saft (Honigtau) auf die Blätter, was zur Folge hat, daß sowohl diese wie die jungen Triebe sich verkrümmen, in der Entwicklung zurückbleiben und dunkel verfärben. Die Vermehrung erfolgt in der Weise, daß aus den in überreichem Maße gelegten Eiern sich Larven und aus diesen ungeflügelte Weibchen entwickeln. Sobald die Vermehrung zu groß geworden ist, wachsen den Larven Flügel, und es entsteht die geflügelte Blattlaus, welche von Stock zu Stock zu fliegen vermag. Als ein wirksames Bekämpfungsmittel gegen diesen Schädling gilt eine Bespritzung mit einem Gemisch von Petroleum und Schmierseife.

Hopfenwanzen (Calocoris vandalicus).

Sie saugt sich an den frischen Trieben an und bringt sie durch Entziehung von Säften zur Verkümmerung, gleich wie auch die Dolden.

Die Krankheit, als Blindwerden bezeichnet, wird mit Erfolg dadurch bekämpft, daß die Stangen, an welche die Wanze gern ihre Eier legt, angebrannt werden.

Zikaden.

Sie durchfressen die Laubblätter an den Fleischteilen und rufen damit ein filigranartiges, sich nach und nach braunrot färbendes Aussehen hervor, was schließlich zum Verdorren und Abfallen der Blätter führt. Sie vermehren sich in der Weise, daß aus den unter die Haut der Blätter gelegten Eiern Larven schlüpfen, die sich bald sprunghaft fortbewegen und dann beflügelt werden.

Erdflöhe.

Es sind das sprunghaft sich bewegende kleine Käfer, welche die saftigen Blatteile siebhaft durchlöchern und auch die Dolden anfressen.

Raupen und Hopfenwurzelspinner (Hepialus humuli).

Sie fressen besonders die fleischigen Wurzeln an, während die Raupe vom Hirsezünsler vornehmlich sich oberhalb des Stengelknotens in die Ranke einbohrt, das Mark aufzehrt und damit die Ranken zum Absterben bringt.

Ähnliche Schädigungen verursachen die Larven des Hopfenkäfers (Plinthus porcatus), indem sie sich nahe am Boden in den Stengel einbohren und in langen Gängen im Innern hochfressen.

Zu erwähnen sind schließlich noch die Hopfenälchen, welche sich an den feinen Wurzelfasern in kleinen knotenartigen Gebilden ansetzen, aus denen schließlich Junge auskriechen, sich im Boden verteilen und diesen derartig verseuchen, daß der Hopfenstock nur kümmerlich gedeiht, und die Fähigkeit zu klettern verliert.

2. Pflanzliche Schädlinge.

Der Rußtau.

Der Rußtau wird durch den Rußtaupilz (Capnodium salicinum) hervorgerufen. Die mit dem Pilz überzogenen Blätter färben sich schwarz und nehmen einen krustenartigen Überzug an, so daß sie an der Assimilation gehindert werden, was schließlich zur Verkümmerung der Pflanze führt. Die Bekämpfung des Rußtaupilzes, dessen Ansiedlung auf den Blättern durch den Honigtau erleichtert wird, erfolgt durch Verbrennen der Blätter und Stengel nach der Ernte.

Der Meltau.

Man unterscheidet einen echten und einen unechten (falschen) Meltau (Abb. 32 u. 33).

Der echte wird hervorgerufen durch den Pilz Sphaerotheca Castagnei, welcher namentlich die oberen Seiten der Laubblätter mit

einem dichten Geflecht von Fäden überzieht, aus denen sich die askosporentragenden Perithezien entwickeln. Da der Pilz in kurzer Zeit auch die jungen Dolden befällt, und sie mit seinem Gespinst völlig überzieht, können die von ihm verursachten Schäden an Hopfengärten sehr erheblich werden. Bestes Bekämpfungsmittel ist Schwefel.

Gefährlicher ist indes der falsche Meltau, welcher durch den Pilz Pseudoperonospora hervorgerufen wird, nicht durch die Gattung Peronospora, da diese sich durch Perithezien vermehrt, die Pseudoperonospora dagegen durch Sporangien.

Die Pseudoperonospora bevorzugt im Unterschied zum Meltau die unteren Seiten der Laubblätter, überspinnt sie und wird damit wiederum

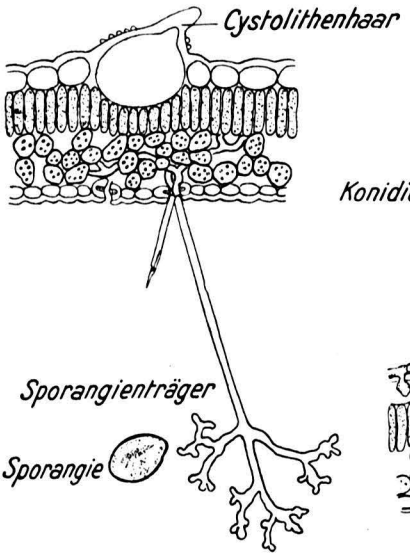


Abb. 32 Falscher Meltau.

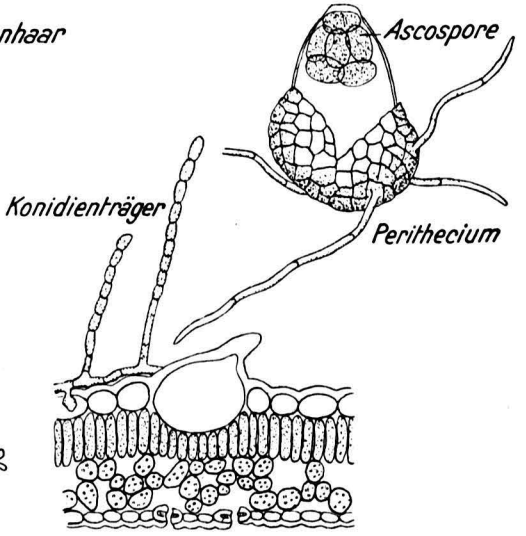


Abb. 33. Echter Meltau.

Nach Merkenschlager: Tageszeitung für Brauerei, 1927 Nr. 141.

der Pflanze durch Säfteentziehung schädlich. Die verheerenden Wirkungen, welche teils in der Verkümmerung der Ranken, in der Bildung der sogenannten „Bubiköpfe", zusammengeschobener Triebe, und ganz besonders in der Verkümmerung der Dolden bestehen und zur Vernichtung ganzer Ernten führen, sind namentlich im Jahre 1926 in den bayrischen Anbaugebieten in geradezu erschreckender Weise zu beobachten gewesen. Die von dem Pilz angerichteten Schäden können darum so groß werden, weil er sich in außerordentlicher Schnelligkeit vermehrt und leicht von Pflanze zu Pflanze, von Gebiet zu Gebiet verschleppt wird. Nur mit unermüdlichem Eifer in der Beobachtung der Gärten, dem Ausschneiden der befallenen Triebe, und durch immer und immer

zu wiederholendes Bespritzen mit Kupferkalkbrühe von 0,5—1% kann der Pilz mit Erfolg bekämpft werden. Schon Neßler empfahl 1887 dieses Mittel und empfahl auch gleichzeitig gemeindeweise Anschaffung der dazu nötigen Spritzapparate [1]).

E. Trocknung.

Der frisch geerntete Hopfen enthält noch reichlich viel Wasser, um in diesem Zustande schon lagerfest zu sein. Wie jede frisch geerntete Frucht betätigt er noch Leben und atmet. Die Atmungsvorgänge sind dabei von derartigem Umfang, daß der bekannte Vorgang des Schwitzens eintritt und, sofern die bei der Veratmung entwickelte Wärme nicht abfließen kann, Temperatursteigerungen unvermeidlich werden. Eingesackter Hopfen kann deshalb, sofern er nicht völlig trocken ist, im Sack warm werden, Zersetzungen erleiden und unter Umständen selbst verkohlen. Um rechtzeitig solche Gefahren zu erkennen, und sie abzuwenden, ist es deshalb üblich, in die frisch gepreßten Hopfenballen gespitzte Eisenstangen einzuspießen, deren anderes, aus dem Ballen herausragendes Ende dazu dient, beim Anfassen etwaige Temperaturveränderungen festzustellen. Ist die Erwärmung besorgniserregend geworden, so muß der Ballen sofort auseinander gerissen, und nochmals getrocknet werden.

Gefahr droht dem nicht völlig trockenen Hopfen durch Befall mit Schimmelpilzen verschiedener Art, wie Mucor, Penicillium usw., welche die Verwendbarkeit sehr erheblich schädigen, und unter Umständen völlig in Frage stellen können. Er muß infolgedessen einer Nachtrocknung unterzogen werden, was bei günstigem Wetter durch Ausbreiten auf luftigen Horden, welche in beschatteten Räumen aufzustellen sind, geschehen kann, da direktes Sonnenlicht Bräunung usw. verursacht. Bei vorherrschend nasser Witterung vermag indes die Lufttrocknung dem Hopfen nicht die erforderlichen Wassermengen zu entziehen, und man muß sich dann der künstlichen Trocknung unter Benutzung von Darren oder besonderer Trocknungsapparate bedienen.

Die Darren sind derartig anzulegen, daß der Abstand zwischen Horde und Heizkörper ein großer ist, ein weiter Abzugskanal für schnelle Entfernung des verdunsteten Wassers sorgt, und durch reichliche Zufuhr von Luft bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen schnelle Trocknung durchgeführt werden kann. Gegenüber den alten Darren, welche meistens an dem Übelstand einer zu großen Hordenzahl (bis zu 32), einer zu großen Nähe der unteren Horden an die Heizkörper, an dem Mangel reichlicher Luftzuführung litten, und dadurch Veranlassung gaben, daß die Trocknung ungleichmäßig verlief, durch vielfach nicht zu vermeidende Überhitzung Doldenbräune und Lupulinbräune eintrat, und

[1]) Allgem. Brauer- u. Hopfenzeitung 1887, Nr. 84.

der Glanz einem stumpfen Aussehen wich, geben die neuzeitlichen Darranlagen durch zweckmäßigere Einrichtung völlige Sicherheit in der Erhaltung der natürlichen Beschaffenheit und beseitigen damit auch die Gefahr der Zersetzung der Hopfenharze, des Gerbstoffs, des ätherischen Öls, und des Aromas. Beim Darren ist darauf zu achten, daß die Dolden ihren Schluß behalten, nicht zerreißen, weil damit sonst ein weitgehender Schutz gegen zersetzende Einwirkung der Luft verloren geht.

Eine neue Art der Darrenanordnung ist die Jalousie-Darre, auf welcher man den Hopfen, sobald er 1—2 Stunden auf der ersten Horde gelegen hat, automatisch auf die zweite befördern kann, und von dort abermals nach Ablauf von 1—2 Stunden auf die dritte Horde. Diese Darren haben meist 3—4 Horden. Die oberen Horden z. B. der „Saazia-Darre" werden mit vom Ofen erwärmter Luft überstrichen, die untere Horde dagegen erhält die erwärmte Luftzufuhr indirekt.

Die Darren baut man meistens nur einhordig und verbindet mit der Darrtrocknung auch gewöhnlich eine Schwefelung, was dann besonders für erforderlich erachtet wird, wenn der Hopfen an der Stange unter Befall gelitten hat, oder es darauf ankommt, den Verkaufshopfen zwecks Einlagerung auf lange Zeit gegen ungünstige Veränderungen gut zu sichern.

Die Schwefelung, welche neben ihrer desinfizierenden Eigenschaft aber auch noch die Wirkung besitzt, die dunklen Farbentöne der Dolde zu zerstören, wird allerdings auch zu Schönungszwecken angewandt, um mißfarbigen und scheckigen Hopfen durch Annahme einer helleren, den grüngelben Farbenton mehr hervorkehrenden Farbe ein ausgeglicheneres, besseres Aussehen zu geben und ihre Verkaufsfähigkeit zu erleichtern. Ist gegen eine nicht übermäßige Schwefelung wegen ihrer konservierenden Wirkung wenig einzuwenden, so muß die Anwendung einer stärkeren Schwefelung für unzulässig erachtet werden, weil sie wertvermindernde Eigenschaften des Hopfens verdeckt und höhere Wertigkeit durch ausgeglichenere, auf gute Ausreifung deutende Farbe vortäuscht, schließlich aber auch zerstörend auf das Zellgerüst von Blättern und Lupulindrüsen einwirkt, so daß damit den zersetzenden Einwirkungen des Luftsauerstoffs erheblich Vorschub geleistet wird.

Über die desinfizierende Wirkung der schwefligen Säure bestand keine einheitliche Auffassung. Namentlich sind es Untersuchungen von Behrens[1]), welche diese Wirkung in Frage stellten, indes hat hierüber die Erfahrung im anderen Sinne entschieden, auch Liebig sich schon im günstigen Sinne geäußert, daß für die möglichste Erhaltung der Ursprungseigenschaften eine Schwefelung auf jeden Fall günstig ist. Und wenn Behrens gefunden hat, daß bei üblicher Schwefelung der

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1896, S. 917 u. ff.

Gehalt an Mikroorganismen sich höchstens um 50% vermindert, so ist das an sich schon ein Erfolg. Sodann ist aber anzunehmen, daß der Vernichtung entgangene Keime durch die Wirkung der schwefligen Säure Beeinträchtigungen in ihrer Entwicklungsfähigkeit erlitten haben, zumal sich die schweflige Säure, wenn sie auch allmählich bei der Lagerung in Schwefelsäure übergeht, ziemlich lange als Säure in der Hopfenmasse hält [1]).

Das Wichtigste ist aber bei der Schwefelung, daß die Nährstoffunterlage eine ungünstige Beeinflussung erfährt, indem die schweflige Säure mit Bestandteilen von Blättern und Stengeln Verbindungen eingeht, analog dem Vorgang des Gerbens, und damit die vegetabilen Bestandteile für die Entwicklung von Mikroorganismen ungeeignet macht.

F. Packung und Lagerung.

1. Um den Hopfen, dessen Einlagerung unter Umständen auf Jahre hinaus beabsichtigt wird, tunlichst vor Zersetzungen chemischer und physiologischer Art, sowie durch pflanzliche (Schimmel; Penicillium- und Mukor-Arten) und tierische Schädlinge zu sichern, ist es nicht nur erforderlich, ihn durch sachgemäße Behandlung nach der Ernte, wie richtige Trocknung unter Vermeidung der Einwirkung direkten Sonnenlichtes, sachgemäße Nachtrocknung durch die Darre, durch Verhinderung der Doldenbeschädigung beim Trocknen sowohl wie beim Einsacken, für die Lagerung vorzubereiten, sondern vor allem auch für eine sachgemäße Lagerung selbst Sorge zu tragen. Dabei ist dem Einsacken und Einpressen in Ballots insofern besondere Beachtung zu schenken, daß kein zu hoher Druck angewandt, und vor allem der Hopfen nicht zu fest gepreßt wird, um möglichst ein Zerdrücken der Drüsen zu vermeiden, weil die zerdrückten Drüsen infolge des ungehinderten Zutritts des Luftsauerstoffs leicht Veranlassung zu nachteiligen chemischen Veränderungen der wertvollen Hopfenbestandteile geben.

Gegen diese nachteiligen Einflüsse hat man sich eine Zeitlang dadurch zu schützen versucht, daß man die Hopfen in den Hopfenbüchsen unter Kohlensäuredruck setzte. Wenn auch damit, sowie auch durch die Atmosphäre von schwefliger Säure oder Wasserstoff, ein in gewissem Grade vorbeugendes Mittel gegeben ist, so hat sich doch der praktische Wert nicht als so erheblich erwiesen, als daß man an dem Verfahren auch weiterhin festgehalten hätte. Mit der Anlage von geeigneten Kalträumen hat sich die Konservierung unter Kohlensäure als überflüssig erwiesen, da sich unter dem Schutz der Tieftemperaturen die sich mit Hilfe des Luftsauerstoffs vollziehenden chemischen und physiologischen Umsetzungen weitgehend genug zurückhalten lassen.

Bei der Lagerung muß der Hopfen durch weitgehendste Kühl- und

[1]) Nach 9 Monaten enthielt z. B. ein Hopfen noch 0,071% schweflige Säure.

Trockenhaltung, sowie durch Fernhalten des Tageslichts geschützt werden. Wird für die Einlagerung Büchsenpackung gewählt, so müssen die Büchsen luftdicht verschlossen werden, so daß keine Gefahr besteht, sie selbst in feuchten, kalten Lagerkellern, in denen sich sonst bald Schimmelrasen auf den Dolden entwickeln würde, aufzubewahren. Wird dagegen der Hopfen in Ballen, bzw. in Ballots eingelagert, so kommen nur absolut trocken zu haltende, dunkle Kalträume in Frage, in welchen zweckmäßigerweise die Ballen, denen man gewöhnlich einen Inhalt von 2,5 Zentnern gibt, während in Ballots, bzw. Büchsen vorsichtigerweise nicht mehr als 2 Zentner eingepreßt werden sollten, aneinander gestellt, nicht aber aufeinander gelegt werden. Der Hopfen, behält, bzw. kann hierbei seine Klebrigkeit auf Jahre behalten, namentlich wenn die Temperatur des Hopfenlagers 0 bzw. weniger als 0° beträgt. Bezüglich des Ballothopfens ist es ähnlich.

2. Derartige Kalträume stellt man sich in einfachster Weise folgendermaßen her: Ein, am besten neben einem Lagerkeller liegender Raum, von welchem man weiß, daß er trocken zu halten ist, wird nach allen Seiten zum Schutz gegen Zudringen von Wärme und Nässe auf das Sorgfältigste isoliert, und mit einem Salzwasserkühlsystem, welches der Kontrolle wegen zweckmäßigerweise an der Decke angeordnet ist, versehen. Um zu verhüten, daß abtauendes Eiswasser oder bei Undichtwerden von Flanschen und Salzwasserrohren heraustretendes Salzwasser den Boden bzw. den Hopfen benäßt, werden Fangbleche unter dem Kühlsystem und Schutzbleche seitlich des Kühlsystems angebracht.

Da der Hopfen schon in ausreichend trockenem Zustand eingelagert wird, und somit eine wesentliche Abgabe von Feuchtigkeit nicht mehr stattfindet, werden die Kühlrohre nur in seltenen Fällen, und auch dann nur schwach beeist. Gelangt, durch irgendwelche Umstände bedingt, nicht völlig trockener Hopfen zur Einlagerung, so bietet die Anlage Gelegenheit, in ausreichendem Maße eine Nachtrocknung zu bewirken und den anfänglich nicht lagerfesten Hopfen lagerfest zu machen, wobei es allerdings erforderlich wird, daß eine vorzügliche Kühlanlage vorhanden ist, und die Hopfenballen einzeln und außerdem auch nur lose bzw. in ganz kleinen Zwischenräumen aufgestellt sind. Vorteilhaft ist es auch, um die Ballen von allen Seiten mit der auf- und absteigenden Luft zu umspülen, den Fußboden mit hohen Holzrosten zu belegen, auf welche die Ballen gestellt werden.

Statt der direkten Solekühlung wird mehr noch die Kreisluftkühlung, welche jede Gefahr etwaiger Schädigungen durch Tauwasser und Sole ausschließt, angewandt. Als eine technisch sehr gut durchgebildete, mit dieser Art Kühlung arbeitende Anlage ist die in einer Reihe von Brauereien aufgestellte Humbser sche Anlage anzusehen.

Die Humbser sche Anlage besteht aus Hopfenkammer und Kühl-

kammer (Abb. 31). Durch einen Ventilator wird die Luft unter Benutzung von an der Decke angeordneten Kanälen aus der Hopfenkammer in die Kühlkammer gesaugt, dort gekühlt und getrocknet, und dann der Hopfenkammer unterhalb der Holzrosten zugeführt. Bei entsprechend großem Kühlsystem gelingt es leicht, die Temperatur im Hopfenlagerraum erheblich unter den Gefrierpunkt herunter zu kühlen, sofern der Luftkreislauf genügend lange fortgesetzt wird. Die Anlage gestattet in noch höherem Grade als die einfachen Kühlanlagen, den Hopfen tiefsten Temperaturen auszusetzen und Wasser zu entziehen, ihn damit

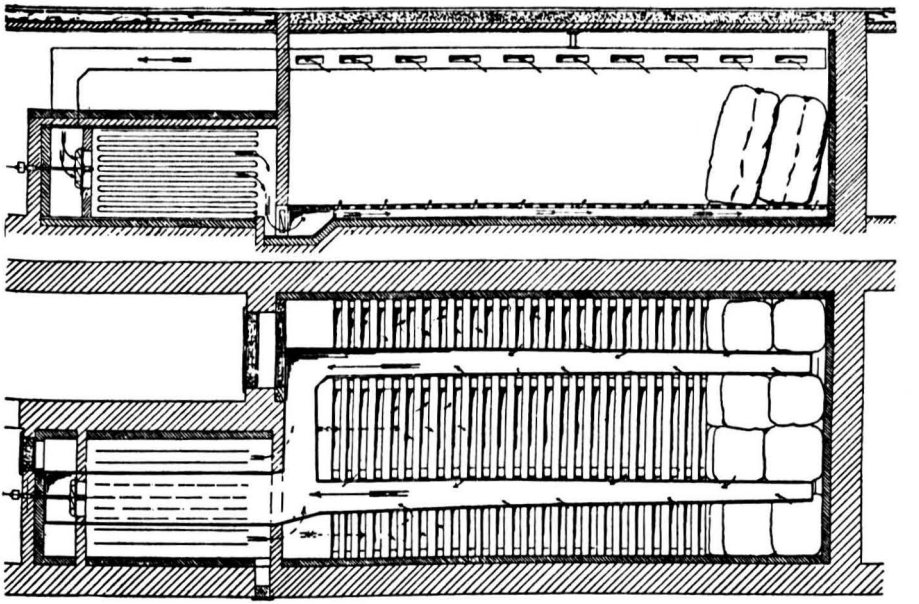


Abb. 34. Hopfenkühlanlage nach Humbser.

noch weit mehr vor chemischen Zersetzungen und enzymatischen nachteiligen Einflüssen zu schützen. Selbst klamme Hopfen können bei diesem Verfahren derart nachgetrocknet werden, daß sie ausreichende Lagerfestigkeit annehmen, wenn die Luft, sobald sie die Kühlkammer verlassen hat, und bevor sie in den Hopfenlagerraum eintritt, durch eine Dampfschlange angewärmt und damit befähigt wird, infolge der höheren Temperaturen, größere Feuchtigkeitsmengen dem Hopfen zu entziehen. Auch die Schwefelung des Hopfens kann bei Benutzung des Humbserschen Systems umgangen werden, worin in gleicher Weise ein Vorteil liegt, wie auch darin, daß der Hopfen nur lose in Ballen eingestopft zu werden braucht, was besonders für die Schonung der Dolden beim Einsacken wertvoll ist.

II. Morphologie des Hopfenzapfens[1].

Der Hopfen, welcher zu der Familie der Nesselgewächse (Urticeen) gehört, ist eine perennierende, eingeschlechtliche Pflanze. Doldenträger sind nur die weiblichen Hopfen, welche deshalb ausschließlich auch nur zur Anpflanzung in den Hopfengärten gelangen, während man die männlichen Pflanzen (Nesselhopfen), welche, abgesehen von der rispenständigen Blütenbildung und der Unfähigkeit, Dolden zu erzeugen, im ganzen Blatt- und Stengelaufbau den weiblichen völlig gleichen, strengstens von den Gärten fernzuhalten sucht.

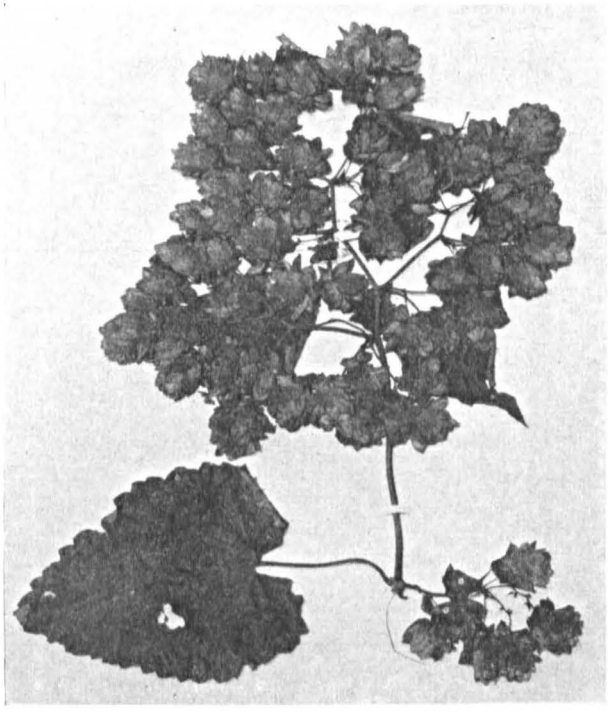


Abb. 35. Tragrebe mit sehr reichem Doldenansatz.

Die Ranke windet sich schraubenartig der Richtung der Sonnenlaufbahn folgend und dreht sich dabei zugleich um ihre vertikale Achse. Aus den zwischen Laubblatt und Stengel gebildeten Achsen entstehen Tragreben (Abb. 35 u. 36), die sich mehrfach wieder verzweigen und endständig die Blütenstände (Hopfenzapfen, Dolden) tragen.

a) Die Dolde, welche aus bis zu 50 betragenden Einzelblüten besteht, setzt sich aus

1. Zapfenstiel,
2. Zapfenspindel nebst Blütenstielen,
3. Zapfenblättern (Vorblätter und Deckblätter) zusammen.

Die Spindel (Abb. 37) ist mehrfach knieförmig oder wellig gebogen.

Die einzelne Blüte besteht aus Fruchtknoten mit zwei Narben (Abb. 38), der Blütenhülle (Perigonium) und dem mit einer Falte versehenen Vorblatt (Abb. 39). An jedem Ende eines Spindelgliedes befin-

[1]) Sehr ausführliche Angaben in: Braungart, der Hopfen.

den sich zwei Deckblätter (Abb. 40), welche unmittelbar an der Spindel sitzen, und vier, auf kleinen Stielen sitzende Vorblätter nebst Fruchtknoten und Blütenhülle. Die Deckblätter heben sich durch dunklere Färbung und etwas andere Form von den Vorblättern ab. Beide sind in

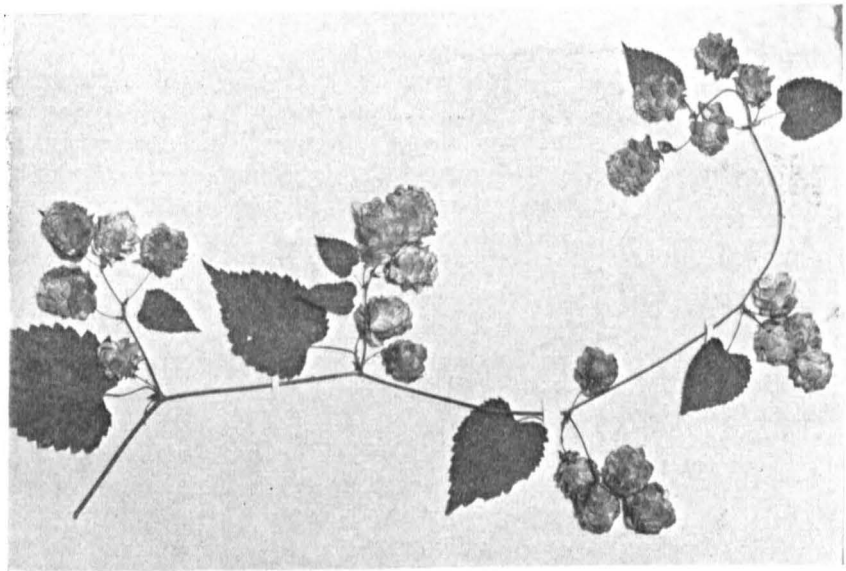


Abb. 36. Tragrebe mit spärlichem Doldenansatz.

der Mitte des Zapfens am kräftigsten entwickelt. Die Vorblätter, zum Teil auch die Deckblätter, vor allem aber die Fruchtknoten sind in reicher Zahl mit hellglänzenden, hellgrünen, klebrigen, becherförmigen Drüsen besetzt, welche auch als Lupulin bzw. Hopfenmehl bezeichnet werden.

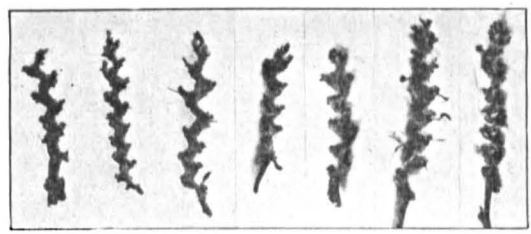


Abb. 37. Spindelformen.

Der Fruchtknoten, welcher in die Falte des Vorblattes eingebettet ist, und weich und klein bleibt, sofern keine Befruchtung durch die Pollen des männlichen Hopfens stattfindet, wächst im Falle der Befruchtung zu einer harten Nuß aus. Da die weiblichen Hopfen im allgemeinen früher als die männlichen blühen, sind frühblühende Hopfen einer Befruchtung weniger ausgesetzt, als spätblühende, weshalb frühblühende Sorten den spät-

blühenden überlegen sind. Auch tiefe Lagen sind diesbezüglich günstiger als höhere, weil hier die Blüte früher beginnt, und schon beendet ist, wenn die Zerstäubung der Pollen der männlichen Blüten eintritt.

b. Die Hopfendrüsen kommen in dreierlei Form vor:

1. Becherdrüsen (Lupulin),
2. Flächendrüsen,
3. Köpfchendrüsen.

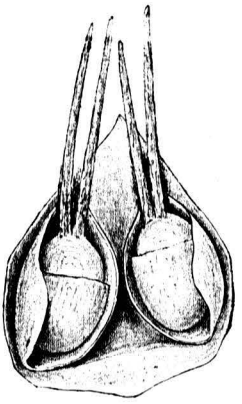


Abb. 38. Deckblatt mit 2 Vorblättern und Fruchtknoten mit 2 Narben.

Die Becherdrüsen (Abb, 41) (Lupulin, Hopfenmehl) entstehen durch Ausstülpung aus Oberhautzellen und formen sich nach Trennung in Basal- und Kopfteile schüssel- oder becherartig. Zwischen der Haut (cuticula), welche die Innenseite des Bechers in dünner Lage überzieht, und der dicken Becherwand sammelt sich Sekret, welches in den die einzelnen Zellen der Becherwand begrenzenden Querwänden gebildet wird. Die Sekretausscheidungen können stärker oder schwächer sein, je nach den Ernährungs- und Witterungsverhältnissen, und schließlich bei günstigsten Entwicklungszuständen den Becher bis zum Überquellen füllen. Die Cuticula verhindert ein Abfließen des Sekrets.

Die Becherdrüsen, auch individualisierte Drüsen genannt, haben ihren Sitz vor allem auf der Oberfläche des Fruchtknotens und auf der Innenseite der Vorblätter, finden sich aber auch in geringeren Mengen auf den Deckblättern und Spindeln. Ein Hopfen ist um so wertvoller,



Abb. 39. Vorblatt.



Abb. 40. Deckblatt.

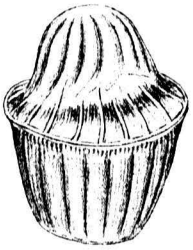


Abb. 41. Becherdrüse.

je reichlicher die Sekretbildung und die Füllung der Becherdrüsen ist. Zu möglichst vollkommener Füllung ist günstige Witterung während der Reife und der Eintritt der Vollreife des Zapfens, welcher sich in dem Übergang zur gelbgrünen Farbe und in der Annahme des festen Dolden-

schlusses kennzeichnet, erforderlich. Die gefüllten Drüsen nehmen dabei eine leuchtende, goldgelbe Farbe an.

Als Gradmesser für die Füllung der Drüsen erweist sich nach Braungart die mikrochemische Bestimmung mit Salpetersäure, welche das Sekret dunkelbraunrot, die Cuticula gelb und die Becherzellen gleichfalls gelb mit eingestreuten, dunklen Körnchen färbt, und damit ein Urteil über die Ausdehnung des Sekretes, der Becherwand und Cuticula ermöglicht.

Im Unterschied zu den Becherdrüsen bilden die, ebenfalls in den Zellwänden entstehenden Flächendrüsen keine festen Formen, sondern stellen formlose Sekretansammlungen dar, welche im Innern und auf der Oberfläche der Blätter vereinzelt auch auf den Laubblättern und den Stengeln auftreten. An Zahl und in bezug auf Sekretmenge treten sie gegenüber den Becherdrüsen vollständig zurück, bezüglich ihres Sekretinhaltes unterscheiden sie sich aber von diesen nicht.

Während in diesen beiden Drüsenorganen die Ansammlung der den Brauwert des Hopfens bedingenden chemischen Stoffe stattfindet, kommt den Köpfchendrüsen, welche in morphologischer Hinsicht als Haare mit kopfförmigem Ende zu bezeichnen sind und hauptsächlich aus Protoplasma bestehen, infolge ihres verschwindend geringen Sekretgehaltes keine irgendwie nennenswerte Bedeutung für den Brauwert zu.

III. Bewertung des Hopfens.

Gleich wie bei der Bewertung der Gerste für die Zwecke der Brauerei kommt auch für die Beurteilung des Hopfens eine Reihe von Eigenschaften, welche entweder sinnlich wahrnehmbar oder objektiv, d. h. analytisch feststellbar sind, in Frage. Keine von beiden Beurteilungsarten ist indes allein geeignet, den Brauwert eines Hopfens möglichst vollständig zu erfassen. Die eine muß die andere ergänzen. Werden die subjektiv erfaßten Eigenschaften hoch bewertet und entspricht ihnen gleichzeitig ein hoher Gehalt an Bitterstoffen, und zwar in erster Linie an α-Bittersäure (Humulon), so darf ein derartig befundener Hopfen mit Recht als hochedel angesprochen werden

Die Bewertung der sinnfälligen Eigenschaften umfaßt:

1. Sortierung, Pflücke,
2. Trockenheitszustand,
3. Farbe und Glanz,
4. Zapfenwuchs,
5. Menge und Beschaffenheit des Lupulins,
6. Aroma
7. Beschädigung durch Ungeziefer, fehlerhafte Behandlung usw.

Zu 1 ist zu bemerken: Bei der Pflücke ist derartig sorgfältig zu verfahren, daß die Dolden nach Möglichkeit stielfrei gepflückt werden. Zu mehreren, an Stengeln zusammenhängende Dolden, oder gar förmliche Traubengebilde dürfen sich auf keinen Fall darunter finden. Auch Laubblätter und andere pflanzliche Beimengungen müssen fehlen. Die Dolden sollen ähnlich der Gerste gut sortiert: große, mittlere und kleinere oder gar verkümmerte nicht mit- oder durcheinander vermischt sein. Auch verschiedene Sorten dürfen nicht miteinander vermengt werden.

Zu 2: Gleich wie Gerste, darf auch Hopfen nicht zu trocken sein, da er sonst leicht Lupulin und Blätter verliert. Bei der Trocknung ist darum größte Vorsicht geboten, damit hierbei bzw. beim Darren wie beim Einsacken, bzw. Einpressen des Hopfens in Ballen oder Büchsen keine zu großen Ausfälle an Lupulin entstehen. Andererseits muß der Hopfen einen solchen Trockenheitsgrad besitzen, daß er vor Zerstörungen durch Mikroorganismen und durch Eintreten von Selbsterwärmung geschützt ist.

Zu 3: Ausgesprochene laubgrüne Farbe ist mehr ein Zeichen einer nicht völligen als einer völligen Reife. Vollreifer Hopfen weist eine durch mehr oder minder gelbliche bzw. goldige Tönung gemilderte Grünfärbung auf. Gleichmäßigkeit der Farbe ist ein Zeichen von störungsfreier Entwicklung und Ernte bei günstigem Wetter.

Bräunung, bzw. Rötung, welche in verschiedensten Übergängen und Abgrenzungen auftreten kann, ist unter Umständen eine Folge von Befall durch pflanzliche oder tierische Schädlinge an der Stange, oder eine Folge der Einwirkung übergroßer Nässe, namentlich im letzten Zustand der Reife, noch mehr im Zustand der Überreife, oder auch eine Folge unsachgemäßer Darrbehandlung bzw. während der Lagerung der frischen Ernte. Es sind Scheckigkeit, Stangen- und Bodenröte wohlbekannte Erscheinungen. Hat der Wind in Hopfengärten gehaust, dann ist Windschlag, der sich in dem Auftreten scharf begrenzter roter Flächen auf den Zapfenblättern kennzeichnet, die Folge. Kupferbrand, Peronosporabefall geben mehr Veranlassung zur Bildung von Bräune oder Rötung, die sich nicht scharf gegen die Nachbarstellen abgrenzt.

Günstige Witterung bei der Entwicklung und bei der Reife führt neben der Bildung einer grünen, goldgelb abgetönten Farbe auch zur Entstehung eines deutlichen Glanzes, welchen der Hopfen auch bei der Lagerung auf lange Zeit behalten soll. Ist unsachgemäße Darrbehandlung erfolgt oder der Hopfen im Lager, sei es im Haufen oder im Ballen, warm geworden, geht der Glanz zurück und macht einem stumpfen Aussehen Platz.

Wie Behrens[1]) nachwies, ist die Braun- bzw. Rotfärbung auch willkürlich durch Behandlung mit schwachen alkalischen Lösungen

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1896, S. 898.

hervorzurufen, während für die Erhaltung der grünen Farbe, die Befeuchtung mit schwachen Säuren, wie Zitronensäure, usw. selbst unter Einwirkung des Lichts ein einfaches und wirksames Mittel ist. Für die Bildung der Bräune, bzw. Rötung kommen Stoffe, welche jedenfalls zur Gruppe der Phenole gehören, in Betracht, deren Sitz die plasmareichen, Clorophyllkörner führenden Mesophyllzellen sind. Wird die Zelle durch irgendwelche Umstände verletzt oder getötet, und damit die Trennung von Protoplasma und Zellsaft aufgehoben, so tritt der saure Zellsaft mit dem alkalisch reagierenden Protoplasma zusammen, die Schutzwirkung der Säure für das Chromogen vermindert sich, bzw. wird aufgehoben und es entstehen durch Verbindung mit Eiweißstoffen des Protoplasmas die roten Farbstoffe. Der Zutritt von Luftsauerstoff erleichtert die Umwandlung, auch Fermente sind zur Hervorrufung derselben im Stande. Schweflige Säure reduziert die Farbkörper wieder und stellt damit, da das Chlorophyll an der Umsetzung in die roten Farbkörper nicht beteiligt ist, die Naturfarbe mehr oder weniger annähernd wieder her.

Zu 4: Der Zapfen soll möglichst fest und geschlossen sein, die Blätter sollen, sich reichlich deckend, dachziegelartig übereinander liegen. Bei derartigem Wuchs tritt die Masse der Spindel gegenüber der der Deck- und Vorblätter mehr zurück. Die Spindeln sind wertloser Ballast; die Vorblätter aber Träger der wertvollen Lupulindrüsen. Je mehr der Anteil der Blattorgane überwiegt, um so mehr verschiebt sich der Zapfenbau nach der günstigen Seite.

Die Form des Zapfens gibt indes keine geeigneten Anhaltspunkte für die Bewertung, da keine Beziehungen zwischen ihr und der qualitativen Einstufung bestehen. Das Gesamtbild, normale Entwicklung vorausgesetzt, drückt sich bei Spalter und Kindinger in der Kugel sich nähernder Form, bei Saazer in der breitelliptischen, Hallertauer, Hersbrucker mehr in länglich-elliptischer, spitzzulaufender Form, bei Schwetzinger, Tettnanger, Elsäßer mehr in länglicher Form, bei belgischen und den meisten amerikanischen Hopfen in ungewöhnlich langer Form aus.

Die Größe des Zapfens ist in den Fällen als wertverminderndes Merkmal anzusehen, wo gewisse Grenzen nach unten oder oben überschritten werden. Übermäßig lange Dolden zeigen ein ungünstiges Verhältnis zwischen den ausgesprochen wertlosen Bestandteilen wie Spindel und den wertvollen Drüsenträgern. Zu kleine Dolden sind ebenfalls allermeist drüsenarm. Im übrigen läßt sich eine Beziehung zwischen Wert und Größe, so weit es sich um Größenabstufungen zwischen diesen Endgliedern handelt, nicht aufstellen.

Gleich wie die Form so ist auch die Größe des Zapfens, bis zu einem gewissen Grad, eine Sorteneigenschaft. Als klein gelten im allgemeinen Kindinger, Spalter, zum Teil auch Hallertauer (mit einer Zapfenlänge

von 1,5—2,5 cm); als mittelgroß die Saazer, Auschaer, Hersbrucker und die meisten Hallertauer (mit einer Zapfenlänge von 2,5—3,5 cm); als groß die Tettnanger, Schwetzinger, manche Saazer, Elsasser (mit einer Zapfenlänge von 3,5—5 cm); als sehr groß die meisten belgischen und amerikanischen Hopfen.

Vorblätter und Deckblätter sind vielfach, bezüglich ihrer Größe, Sorteneigenschaften, doch lassen sich Wertmomente aus der Gestaltung nicht ableiten, zumal atmosphärische Einwirkungen, Düngung, Bearbeitung usw. erheblichen Einfluß auf die Doldenausbildung ausüben. In geschlossenen Anbaugebieten beobachtet man vielfach eine Zunahme der Doldengröße mit der Entfernung vom Zentrum des Anbaugebietes.

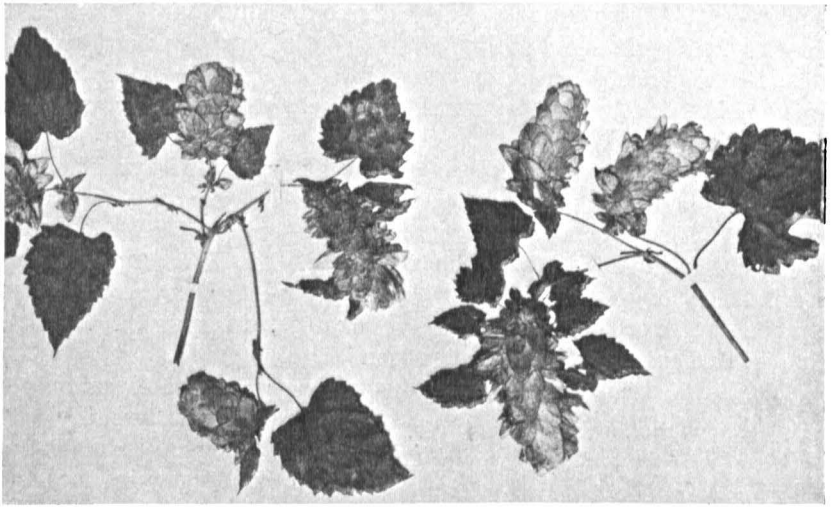


Abb. 42. Verlaubte Zapfen (Hopfenmännchen).

Aber auch unter Ausschaltung ungewöhnlicher Einwirkungen ist es nicht möglich, Sorten auf Grund der Zapfenbildung zu identifizieren; unter gewissen Verhältnissen kann man nur mit mehr oder minder großer Wahrscheinlichkeit auf Identität schließen.

Verlaubungen (Abb. 42), des Zapfens sind nicht erwünscht. Sie bilden sich bei reichlich üppigem Wachstum, nicht selten aber auch bei Eingriffen durch Witterungsunbilden, wenn damit eine starke Beschädigung der Laubblätter während der Wachstumsperiode verbunden ist. Zur Bildung von Verlaubungen, die auch Hopfenmännchen genannt werden, sind namentlich die Saazer und deren Abarten geneigt, so daß sie auch Sorteneigenschaften darstellen.

Das Vorkommen von Früchten fällt mit lockerer Doldenbildung zusammen. Die früchtetragenden Vorblätter ragen über die

anderen hinaus (Abb. 43). Da die Früchte keine wertvollen Stoffe enthalten und somit nur Ballast darstellen, wird durch sie der Eigenschaftswert der Zapfen vermindert, zumal die Dolden um so mehr an Geschlossenheit verlieren, je reicher der Gehalt an Körnern ist, was für die Haltbarkeit des Hopfens und besonders für die Festhaltung der Lupulindrüsen im Zapfen von wesentlichem Nachteil ist.

Zu 5: Der Hopfen soll einen reichen Ansatz an Lupulindrüsen tragen, deren Sitz auf dem Fruchtknoten und der Innenseite der Vorblätter ist. Die Drüsen sollen zugleich ein glänzendes Aussehen, klebrige Beschaffenheit und eine gelbgrüne Farbe besitzen, was ein Zeichen dafür ist, daß sie ein reiches Sekret enthalten. Für die Beurteilung der „Schwere" des Hopfens ist dies das ausschlaggebenste Moment, obgleich die sichtbaren Drüsen in Gestalt der Lupulinkörnchen nicht die ausschließlich sekretführenden Drüsen des Zapfens sind, vielmehr die Blattgebilde auch noch Drüsen enthalten, die indes für das Auge nicht wahrnehmbar sind.

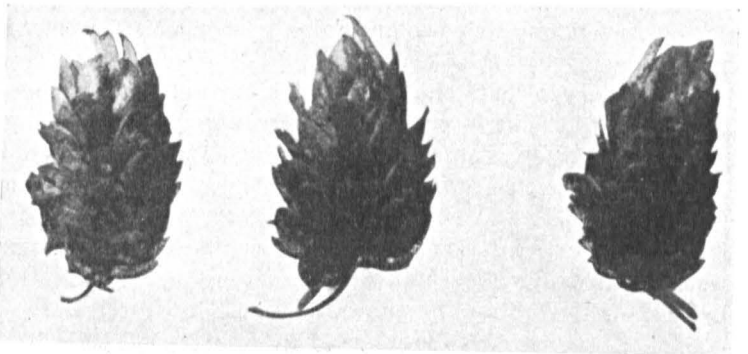


Abb. 43. Dolden mit hervorragenden, fruchttragenden Vorblättern.

Die gelbgrüne Farbe der Drüsen kann durch unsachgemäße Trocknung, Darrung, Aufbewahrung, Selbsterwärmung in kurzer Zeit in Bräunung und Rötung übergehen. Auch die Länge der Lagerzeit bringt schließlich eine derartige Farbenveränderung mit sich, wenn nicht günstigste Verhältnisse für die Lagerung obwalten. Mit der Bräunung verliert das Lupulin, infolge der Verharzung des ätherischen Öls, auch seine klebrige Beschaffenheit.

Zu 6: Als einer der wichtigsten wertbestimmenden Faktoren gilt das Aroma, welches zum Teil eine Sorteneigenschaft ist, und da Sorte und Provenienz vielfach identisch sind, auch eine Provenienzeigenschaft. Das Aroma kann nach der Grundtonart, nach den Abstufungen in seiner Stärke und nach der Mitwirkung von Beigeruchsstoffen beurteilt werden. Es soll einen einheitlichen Charakter tragen, und

duftedel sein, dabei können mild-, zurückhaltend-aromatische Hopfen gleich edeler Natur sein, wie vollwürzige. Beigeruchsstoffe pflegen im allgemeinen einen ungünstigen Einschlag zu geben.

Durch mildes Aroma sind namentlich Saazer, die von Saazer abstammenden und Spalter-Hopfen gekennzeichnet; durch vollen, gesättigten Geruch kennzeichnen sich viele Hallertauer; durch vollen, aber mehr aufdringlichen Geruch Hersbrucker, Aischgründer, Württemberger, viele Elsäßer; durch Beigeruchsstoffe (zwiebelartiger Natur usw.) kennzeichnen sich viele Auschaer, Daubaer, manche Württemberger, Elsäßer usw. Die Entstehung des Zwiebelgeruchs hat unter anderem ihre Ursache in einem nicht genügenden Trockenheitszustand und tritt erst unter der Zeitwirkung während der Lagerung ein. Obstartigen Beigeruch, der indes keineswegs qualitätsvermindernd wirkt, besitzen viele Elsäßer, und englische Goldings.

Käsiger Geruch (Baldriansäure) ist die Auswirkung von Zersetzungen unter ungünstiger Aufbewahrung, allermeist aber eine Begleiterscheinung der Alterung.

Rauchgeruch kann sich oft als Folge unsachgemäßer Darrung im Hopfen festsetzen.

Dumpfer Geruch entsteht durch Schimmelpilzwucherungen.

Zu 7: Fehlerhafte Behandlung macht sich geltend durch Zerblätterung des Zapfens, Ausfallen von Lupulin, Bräunung des Lupulins, Rauchgeruch, Stumpfheit der Farbe, Bodenröte und Erwärmung.

Ungezieferschäden drücken sich aus z. B. in der Verkümmerung, in weißer Verspinnung, Bräunung der Zapfen (Meltau, Peronosporabefall, Rußtau, Kupferbrand u. a.)

IV. Bonitierungsverfahren.

Für die zahlenmäßige Erfassung der wertbildenden und wertvermindernden Eigenschaften ist eine Grundlage geschaffen, welche es ermöglicht, die Hopfen gemäß der Bewertung ihrer Eigenschaften in eine Skala einzustufen.

Eine Bewertung nach Punkten erfolgte zuerst bei der Hopfenausstellung in Berlin im Jahre 1895, vorher geschah sie nur auf Grund freier Urteilsbildung. Die für die einzelnen Eigenschaften aufgestellte Skala war noch nicht unterschiedlich. Für alle Punkte bewegte sie sich zwischen 1 und 5. Bei der Ausstellung im Jahre 1896 ging man dann zu der Aufstellung verschiedener Skalen über, welche bis heute fast unverändert beibehalten blieben.

Wie bei der Beurteilung der Gerste bedient man sich für die Bewertung der weniger einflußreichen Eigenschaften kurzer, für die der

wertvolleren längerer Skalen. So wird die Pflücke mit Punkten 1—3, der Trockenheitszustand mit 1—5, Farbe und Glanz mit 1—10, Zapfenwuchs (Form, Geschlossenheit, Gleichmäßigkeit, Spindelbeschaffenheit) mit 1—15, Lupulingehalt mit 1—15, Aroma mit 1—15 bewertet, so daß sich bei Einsatz höchster Punktzahlen für jede Eigenschaft, eine Gesamtpunktzahl von 63 ergibt. die einem Idealhopfen zukommen könnte. Für wertvermindernde Eigenschaften in geringem Maße kommen 1—5 Punkte, für erheblichere Mängel 6—10 Punkte, für sehr starke Mängel 11—15 Punkte in Abzug.

Beurteilungseigenschaften (+ Punkte)						Wertvermindernde Eigenschaften (− Punkte)		Endgültige Punktsumme
Pflücke	Trockenheitszustand	Farbe und Glanz	Zapfenwuchs: Form, Geschlossenh., Gleichmäßigkeit der Zapfen, Spindelbeschaffenh.	Lupulingehalt	Aroma	Befall durch Schimmel, Ungeziefer, Schwärze usw.	Durch fehlerhafte Behandlung entstandene sonstige Mängel: zerblätterte Zapfen, gebräuntes Lupulin, Rauchgeruch usw.	
1—3 Punkte	1—5 Punkte	1—10 Punkte	1—15 Punkte	1—15 Punkte	1—15 Punkte	Geringe Mängel 1—5 Pkt. Erhebliche Mängel 6—10 Pkt. sehr erhebliche Mängel 11—15 Pkt.		

Kapitel IV.

Statistik der Rohstoffe.

I. Gerste.

Die Anbaufläche an Gerste hält sich in den einzelnen Jahren mit wenigen Schwankungen annähernd auf derselben Höhe, und hat auch gegenüber den Jahren vor dem Weltkrieg nur um wenig abgenommen. Die Erträge sind indes bis jetzt noch nicht auf die Höhe der Vorkriegszeit gestiegen. Immerhin sind sie derartig groß, daß sie mehr als das Doppelte des für die Herstellung von Braumalz benötigten Bedarfs decken. Selbstverständlich ist zu berücksichtigen, daß ein erheblicher Teil des Anbaues von vornherein zu Futterzwecken bestimmt ist.

Normale Entwicklungs- und Witterungsverhältnisse während der Ernte vorausgesetzt, sind die in Deutschland geernteten Erntemengen mehr als ausreichend, um den von den deutschen Brauereien benötigten Bedarf von Malzgerste zu decken. Trotzdem ist die Einfuhr von Braugerste bzw. Malz nicht unerheblich. Sie stellte sich in den beiden letzten Jahren auf etwa 3,5 bzw. bis 2,8 Millionen Doppelzentner Rohgerste einschließlich der vermälzten Gerste.

Da der Bedarf der deutschen Brauereien in den beiden letzten Jahren etwa 12,8 bzw. 13,6 Millionen dz. betrug, so entfallen auf die Einfuhr etwa 27 bzw. 21% des Bedarfs.

Geht man der Frage nach, welche Gründe für eine derartig erhebliche Einfuhr vorliegen können, so sind verschiedene Gesichtspunkte dafür geltend zu machen:

1. Die Brauereien bzw. Mälzereien haben berechtigtes Interesse bestmöglichste Gerste einzukaufen. An den verlangten Qualitäten dürfte nun aber die deutsche Gerstenernte trotz der großen Ernten nicht ganz die benötigten Mengen zur Verfügung stellen können.

2. An hochwertigen Braugersten ernten außerdeutsche Länder, so namentlich die Tschechoslowakei, Ungarn, Polen u. a. außerordentlich große Mengen und vielfach halten es Brauereien im Hinblick auf ihre Bierqualität für erforderlich, bestimmte Qualitäten von Auslandsgerste verwenden zu müssen.

3. Ein wesentliches Moment für die so erhebliche Einfuhr ist auch

darin zu suchen, daß z. B. die Ernten Süd-Ost-Europas, einschließlich Tschechoslowakei, welche in allererster Linie an der Einfuhr beteiligt ist, früher fallen, die Gersten auch trockner zum Schnitt kommen, und viel früher volle Keimfähigkeit erlangen, so daß sie von vornherein lagerfester sind, und erheblich früher als die deutschen Gersten vermälzt werden können.

4. Von Einfluß ist aber auch die Preisfrage, welche sich bei Auslandsgersten, selbst hochwertiger Beschaffenheit, für die deutschen Brauereien bzw. Mälzereien vielfach günstiger stellt.

Im Hinblick auf die großen Einfuhrziffern für Braugerste einerseits und auf die sehr großen Gerstenanbauflächen und Gerstenernten in Deutschland andererseits, ist es von höchster volkswirtschaftlicher Bedeutung, der Hebung des deutschen Gerstenbaues die Unterstützung aller beteiligten Kreise angedeihen zu lassen.

Bestrebungen in dieser Hinsicht, die deutsche Landwirtschaft mehr denn je in den Stand zu setzen, die Nachfrage nach hochedlen Braugersten in höherem Maße als es bis jetzt der Fall war, ja selbst in vollem Ausmaße zu befriedigen, sind seit Jahren im Gange und werden in letzter Zeit mit größtem Eifer betrieben, wobei besonders auch durch Veranstaltungen von Gerstenausstellungen in einzelnen Anbaugebieten, Vorträge, Veröffentlichungen usw. für weitgehendste Aufklärung Sorge getragen wird.

Gerstenanbau und -Ertrag in den Hauptanbauländern[1]).

Land	1913		1926		1927		1928	
	Anbaufläche 1000 ha	Ertrag 1000 dz	Anbaufläche 1000 ha	Ertrag 1000 dz	Anbaufläche 1000 ha	Ertrag 1000 dz	Anbaufläche 1000 ha	Ertrag 1000 dz
Deutsch. Reich (Sommergerst.)	1381	30 355	1 325	21 309	1306	23 394	1336	28 874
Österreich . .	—	—	147	1 976	147	2 214	148	2 607
Tschechoslowakei . . .	—	—	709	11 431	712	11 979	725	12 977
Polen	—	—	1234	15 546	1237	16 288	1280	19 000
Rumänien . .	563	6 021	1552	16 849	1764	13 311	1729	14 110
Ungarn . . .	—	—	425	5 554	409	4 987	410	6 019
Spanien . . .	1536	13 878	1810	20 964	1783	20 325	1782	18 008
Frankreich. .	765	10 940	691	9 984	710	12 099	689	—
England . .	782	15 255	464	9 307	425	8 382	480	9 764
Kanada . . .	—	—	1472	21 703	1393	21 347	1975	29 273
Ver. Staaten.	3027	42 765	3228	41 005	3278	56 478	4955	73 337

[1]) Das Bier in Zahlen, 1929, Wirtschaftliche Abteilung der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin, Institut für Gärungsgewerbe.

Einfuhr des Deutschen Reiches an Gerste und Malz.

Jahr	Braugerste	Malz
	Einfuhr dz	Einfuhr dz
1913	1 511 449	544 723
1925	—	616 135
1926	2 414 906	854 837
1927	2 672 906	601 401
1928	2 226 545 [1])	459 416 [2])

Malzverbrauch und Biererzeugung im Deutschen Reich.

Jahr	Malzverbrauch dz	Biererzeugung 1000 hl
1913	11 316 000	67 362
1924	6 967 669	38 149
1925	8 808 969	47 560
1926	8 887 544	48 341
1927	9 595 059	51 608
1928	10 200 000 (geschätzt)	54 997

II. Hopfen.

Der Hopfenbedarf Deutschlands wird gegenwärtig nicht durch die heimische Produktion gedeckt, welche im Jahre 1928 amtlicherseits auf 167 000 Ztr geschätzt, von Seiten des Handels aber mit 223 000 Ztr. errechnet wurde, im Jahre 1927 etwas, und 1926 ganz erheblich niedriger war. Von dem auf etwa 240 000—260 000 Ztr. zu schätzenden Jahresbedarf, bei einer Biererzeugung von 55 Millionen Hektoliter, sind durch Einfuhr noch etwa 60—80 000 Ztr. zu beschaffen, wenn die eigene Ernte mit dem Mittelwert der beiden Schätzungen (rund 200 000 Zentner) angenommen wird, und die gesamte eigene Ernte im Lande verbleibt. Da indes infolge der hochwertigen Qualität ein nicht unerheblicher Teil zur Ausfuhr gelangt, ist die eingeführte Menge wesentlich größer.

Österreich-Ungarn, welches nur etwa 10% seines Bedarfs selbst erzeugt, hat 20—30 000 Ztr. einzuführen, während die Hopfenernte in der Tschechoslowakei derart erheblich ist, daß es von seiner auf 200 bis 220 000 Ztr zu schätzenden Ernte mindestens 150 000 Ztr. ausführen

[1]) Davon aus der Tschechoslowakei 334 557 dz.
[2]) Davon aus der Tschechoslowakei 427 509 dz.

kann. Jugoslavien und Polen sind ebenfalls Überschußländer, welche von ihrer Ernte, die in den letzten Jahren bis auf 130 000 bzw 50 000 Ztr. anstieg, den größten Teil für die Ausfuhr zur Verfügung stellen können. Frankreich, welches vor der Einverleibung Elsaß-Lothringens weniger erntete, als der Bedarf war, ist nach der Einverleibung ebenfalls ein Überschußland geworden, das 40—60 000 Ztr. ausführt. Belgien muß seinen Bedarf durch Einfuhr von etwa 20 000 Ztr. decken. Alles in allem betrachtet reicht die Ernte auf dem Kontinent völlig zur Deckung des Bedarfs aus, ist sogar unter einigermaßen günstigen Jahresernten nicht unwesentlich größer. England erzeugt im Mittel mindestens so viel als es benötigt, hat aber in verschiedenen Jahren unter Umständen erheblichen Überschuß.

Der Bedarf von den übrigen Ländern, wie Nord-Amerika, Canada, Süd-Amerika, Asien, Australien, Afrika ist 230—240 000 Ztr., dem eine Ernte von 290—300 000 Ztr. gegenübersteht.

Unter Berücksichtigung all dieser Verhältnisse ergibt sich, daß die Welterzeugung an Hopfen auf jeden Fall, selbst wenn die Ernten etwas weniger als Mittelernten sind, den gesamten Bedarf der Brauindustrie aller Länder zu decken vermag, und daß bei guten Ernten ein nicht unerheblicher Überschuß vorhanden ist [1]).

Die Anbauflächen in Deutschland, welche in den Jahren 1900—1907 37—39 000 ha umfaßten, sind seitdem von Jahr zu Jahr vermindert, bis sie mit dem Jahre 1918 den Tiefstand von rund 9000 ha erreichten. Seitdem haben sie sich nach und nach wieder bis 1928 auf etwa 15 000 ha vermehrt.

Die jährlichen Ernteerträge in Deutschland beliefen sich in der Zeit von 1900—1908 auf 420—600 000 Ztr., senkten sich dann, abgesehen von Höchsternten im Jahre 1912 und 1914, welche Ernteerträge in jedem der beiden Jahre von 460—470 000 Ztr. brachten, bis zu 18 000 Ztr. im Jahre 1918, worauf bei schwankenden Jahresmittelerträgen wieder eine Steigerung erfolgte, die, unterbrochen durch die große Mißernte des Jahres 1926, in den beiden letzten Jahren bis auf 200—223 000 Ztr. ging [2]).

Daß Deutschland auch nur annähernd wieder Ausfuhrland wie früher werden dürfte, ist infolge der besonderen, durch die Zeitverhältnisse bedingten Umstände bis auf weiteres nicht zu erwarten. Durch die Verminderung der Anbauflächen, und durch den Rückgang der Erträge, wobei auch verheerende Krankheiten [3]) in nie zuvor dagewesener Weise mitwirkten, haben andere Länder den Hopfenbau stark entwickelt, und dem deutschen Hopfen Absatzgebiete entrissen. Dazu kommt, daß allgemein der Bierkonsum zurückgegangen, und der Bedarf an den früher so stark begehrten deutschen Hopfen dadurch sehr erheblich eingeschränkt worden ist.

---

[1]) Nach Bericht von Joh. Barth und Sohn, Nürnberg.
[2]) Im Jahre 1929 auf etwa 270 000 Ztr. geschätzt.
[3]) Die nunmehr aber völlig behoben sind.

Weltanbaufläche, Hektar- und Ernteertrag (nach Barth u. Sohn, Nürnberg).

Produktionsgebiete	Anbaufläche in Hektar			Hektarertrag in Zentner			Schätzung der Erträgnisse in 1000 Zentner		
	1926	1927	1928	1926	1927	1928	1926	1927	1928
Hallertau	6 508	7 099	7 351	5,8	19	20,8	33,8	124	147,8
Spalt	1 515	1 669	1 753	9,4	9,2	10,5	13	14	17,6
Hersbrucker Land	2 792	2 785	2 400	6,3	8,9	8,5	16	25	20,4
Aischgrund	723	758	652	4,6	6,9	8,4	2,8	5	5,5
Übr. Gebiete, darunt. Kinding (400Ztr.)	471	577	580	4,7	7	6,9	1,8	3,3	4
Bayern	**12 009**	**12 888**	**12 736**	**6,3**	**14,2**	**15,3**	**67,4**	**171,3**	**195,3**
Württemberg	1 682	1 909	1 803	6,4	13,6	11	9	23	20
Baden	366	613	682	15,2	27,3	11,4	4	10	7
Preußen usw.	112	97	106	15,4	15,5	13,4	1,5	1,5	1,3
Deutschland	**14 169**	**15 507**	**15 273**	**6,5**	**14,5**	**14,6**	**81,9**	**205,8**	**223,6**
Saaz	10 042	12 590	12 579	18,8	16,8	10,9	155	169	137,5
Auscha-Dauba-Raudnitz	2 540	3 211	3 522	22,9	20,8	16,7	43,4	53	53,7
Mähren usw.	275	557	407	13,6	14,5	13,4	1,3	4	5,5
Tschechoslowakei	**12 857**	**16 358**	**16 508**	**19,5**	**17,5**	**12**	**199,7**	**226**	**196,7**
Wojwodina	4 500	9 500	9 000	14,6	16,6	8,6	41	75	78
Slovenien	2 000	3 700	3 000	19,3	25	18,6	18	50	56
Jugoslawien	**6 500**	**13 200**	**12 000**	**15,8**	**19,2**	**11,1**	**59**	**125**	**134**
Österreich	**113**	**313**	**300**	**8**	**26,5**	**10**	**0,9**	**3**	**3**

Ungarn, Rumänien und verschiedene Länder	175	300	300	10,4	11,4	10	1,8	2	3
Polen	2 500	3 250	3 875	18,4	20	16,3	35	50	53
Elsaß	2 726	3 084	3 040	18,9	27,5	16,4	51,8	75	50
Burgund und Lothringen	1 201	1 289	1 360	10,1	20,8	11,6	9,9	25	15
Nordfrankreich	424	474	410	29,1	47,1	48,8	12,7	20	20
Frankreich	4 351	4 847	4 810	17,9	27,5	17,6	74,4	120	85
Belgien	1 417	1 480	1 470	32,8	39,5	29,7	42	56	43
Rußland	2 400	3 000	3 000	16,6	25	10	25	60	30
Kontinent	44 482	58 255	57 536	14,6	19	13,7	519,7	847,8	771,3
England	10 360	9 309	9 615	31,7	27,9	28,4	330	287	265
Europa	54 842	67 564	67 151	18,4	20,6	15,4	849,7	1 134,8	1 030,3
Verein. Staaten von Nordamerika	8 417	9 955	10 562	34,8	33	28,9	285,9	278,1	290
Kanada	240	420	650	53,7	21,4	21,4	8,7	12,9	9
Australien	700	700	700	25,7	25,7	25,7	18	18	18
Weltproduktion	64 199	78 639	79 063	21	22,4	17,2	1 162,3	1 443,8	1 353,3

Hopfenverbrauch in kg für 1 hl Bier im deutschen Zollgebiet während der Jahre 1880—1925[1]).

1880—85 = 0,38 kg
1886—90 = 0,36 kg
1891—95 = 0,25 kg
1896—00 = 0,28 kg
1901—05 = 0,19 kg
1906—19 = 0,19 kg
1921—23 = 0,22 kg
1924—25 = 0,25 kg
1926—29 = 0,22—0,25 kg

Der Hopfenverbrauch hat, wie aus vorstehender Tabelle zu ersehen ist, in den Jahren 1889—1913 nach und nach eine Abnahme um volle 50% erfahren. Er stieg aber in den letzten Jahren wieder etwas an, blieb indes immer noch um 35% gegen die Periode 1880/85 zurück. Wird der Hopfenverbrauch nicht, wie es vorstehend geschehen ist, auf die Gesamtbiererzeugung einschließlich des obergärigen Bieres bezogen, sondern nur auf das untergärige, so beträgt die Abnahme sogar 56%. Welchen Anteil bei dieser Verminderung des Bedarfs die Erhöhung der Qualität des Hopfens durch Qualitätsverbesserung infolge geeigneter Kulturmaßnahmen beim Hopfenbau dabei zu beanspruchen hat, läßt sich allerdings nicht bestim-

[1]) Rolle, Wochenschrift für Brauerei 1912, S. 45 ff.; Barth u. Sohn, Nürnberg.

men. Die erhöhteren Hopfengaben früherer Zeiten waren aus Gründen der größeren Sicherung des Bieres gegen Infizierungen notwendig, da man schon folgerichtig erkannt hatte, daß stärkere Bitterung eines der besten Schutzmittel für das Bier ist, anderseits aber die Bedeutung der Kaltlagerung in ihrem vollen Umfange noch nicht einzuschätzen wußte. Mit der Einführung kalter Lagerkeller ist zweifelsohne eine Verminderung der Hopfengabe Hand in Hand gegangen, da die Kaltlagerung nunmehr einen erheblichen Teil des Schutzes, der sonst dem Hopfen zufiel, übernahm. Unterstützend wirkte in dieser Richtung der Hopfengabenverminderung dann auch der Übergang zur Kaltgärung und zur Verwendung von Reinzuchthefen; jedenfalls aber auch der allmähliche Übergang der Geschmacksrichtung zu milderen Bieren.

Kapitel V.

Wasser.

I. Die Wässer im allgemeinen.

A. Einteilung der Wässer nach dem Ursprung.

Betrachtet man die Frage der Verteilung der Wässer in bezug auf ihren Ursprung, so lassen sich folgende Gruppen aufstellen[1]):

1. Meteorwässer
2. Grundwässer
3. Quellwässer und Mineralquellen
4. Drainwässer
5. Flußwässer
6. Talsperrenwässer
7. Seewässer
8. Meerwässer.

1. Das Meteorwasser tritt in Form von Regen, Schnee, Nebel, Graupeln usw. in Erscheinung. Abhängig von der Entfernung und Himmelsrichtung zum Meer, von der Bodengestaltung, der Stärke der Bewaldung, Masse und Verlauf der Höhenzüge u. a. mehr, schwankt die mittlere Jahresmenge der Niederschläge in weiten Grenzen.

Beim Fall reißen die Niederschläge die in der Luft aus Zersetzungs- und Verbrennungsvorgängen entwichenen Gase und festen Suspensionen, namentlich Kohleteilchen, sowie die durch den Wind hochgewirbelten Staubteilchen mit. So findet sich denn eine reichliche Anzahl von Stoffen in denselben. Nachgewiesen wurden z. B. Ammoniak, Salpetersäure, salpetrige Säure, Chlor, Salzsäure, Schwefelsäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Kalzium- und Magnesiumverbindungen neben Blei- und Zinnverbindungen. Reichliche Mengen von Verbrennungsstoffen und Staubteilchen bilden ein Haupterfordernis für die Nebelbildung. Der Regen besitzt eine geringe Radioaktivität, Gewitterregen eine stärkere, Schnee eine 3—5mal so starke.

Die Niederschläge führen neben den Schwebestoffen anorganischer und organischer Natur auch Mikroorganismen mit sich, welche der Art und Menge nach wieder sehr verschieden sind. Ihre Zahl steigt mit der

[1]) Dammer-Peters, Chemische Technologie 1925.

Zunahme des Staubgehaltes. Niederschläge wirken durch Mitreißen der Mikroorganismen luftreinigend.

2. In weiterer Auslegung des Wortes umfaßt Grundwasser alles unterirdische Wasser, unabhängig davon, wie es eingedrungen ist. Im engeren Sinne wird unter Grundwasser gewöhnlich nur das sogenannte Geschiebe-Grundwasser verstanden, welches sich hauptsächlich in den diluvialen, seltener in den tertiären und alluvialen Ablagerungen angesammelt hat. Quellen bedeuten das auf natürlichem Wege zutage tretende Grundwasser.

Das Grundwasser findet sich im allgemeinen in Bewegung, deren Richtung und Stärke von dem Verlauf und dem Gefälle der Schichten abhängt. In der Regel ist die Geschwindigkeit des Grundwasserstromes sehr gering; z. T. fehlt auch jede Bewegung, und es staut sich das Wasser auf undurchlässiger, waagerecht verlaufender Schicht unter Bildung von Grundwasserbecken. Den Zufluß zum Grundwasser regulieren die Niederschläge, Durchlässigkeit und Stärke der Bodenschichten, Umfang des Sammelgebietes und der Wasserverbrauch der Pflanzendecke. Die Bodenschichten ordnen sich nach Abnahme der Durchlässigkeit in der Reihe: Geröll, Schotter, Kies, Sand, aufgefüllter Boden, Mutterboden, Lehm, Ton, Mergel, festes Gestein. Der Grundwasserstand steht bezüglich seiner Höhe unter dem Einfluß der benachbarten Flüsse. Dabei ist die Lage des Flußbettes und der Grad der Durchlässigkeit der umgebenden Bodenschichten ebenso von Bedeutung wie die Verdunstung und die Menge der Niederschläge.

Beim Durchfluß durch den Boden erfährt das Wasser eine Beeinträchtigung seiner Beschaffenheit. Lösungsfähige Salze, wie Chloride der Alkalien und Erdalkalien, Sulfate der Erdalkalien werden aufgenommen, andere nicht lösliche unter Mitwirkung von Kohlensäure aus Gesteinsverwitterungen herstammende Karbonate und Silikate in Lösung gebracht. Daneben vollziehen sich in entgegengesetzt verlaufender Richtung Umsetzungen, durch welche gelöste Salze wieder ausgeschieden werden. Organische Stoffe des Bodens werden namentlich unter der Wirkung von Mikroorganismen zersetzt. In den oberen dem Luftsauerstoff ausgesetzten Schichten kommt es zur Verwesung von Pflanzen- und Tierresten, wobei sich hauptsächlich Kohlensäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bilden. Es entstehen durch Umsetzung mit den Mineralstoffen lösliche Salze von Kalziumkarbonat, Kalzium-, Magnesium- und Alkalisulfat, sowie Alkali- und Erdalkalinitrate. Auch werden entsprechende Eisen- und Manganverbindungen gebildet.

Mit zunehmender Bodentiefe und demzufolge abnehmendem Zutritt von Luftsauerstoff schwächt sich die Oxydationswirkung, welche zu den vorgenannten Mineralisierungsvorgängen führt, mehr und mehr ab; es entsteht Vermoderung, Vertorfung und bei völligem Luftabschluß

Fäulnis, wobei eine Reduktion zu Ammoniak und Schwefelwasserstoff stattfindet. Es bilden sich, unterstützt durch große Wassermengen und niedrige Temperaturen, die verschiedenen, meist sauer reagierenden Humusarten, die sich wieder gliedern in Torf, Moor, und in die aus Plankton entstandenen, mit Kalk, Ton, Mergel und Schlamm vermengten Schlammablagerungen. Kann nun von neuem eine Oxydation stattfinden, so wandelt sich Ammoniak in salpetrige, bzw. Salpetersäure, welche wiederum lösend auf Mineralstoffe einwirken. Unter dem Einfluß von Bakterien können die Nitrate wiederum zu Nitriten und schließlich zu freiem Stickstoff desoxydiert werden. Unter dem Einfluß des dabei freiwerdenden Sauerstoffes werden dann die Kohlenhydrate in Kohlensäure und Wasser zerlegt, oder auch in Humussäuren umgewandelt.

Eine der bemerkenswerten Eigenschaften des Grundwassers ist, daß es, sobald es in einer größeren Tiefe als 5 m vorkommt, eine verhältnismäßig große Gleichmäßigkeit in der Temperatur aufweist, da es bei der Filtration durch die Bodenschichten, deren Temperaturen bei einer Tiefe von 5 m und etwas darunter etwa um 4°, und bei noch größerer Tiefe um noch weniger schwanken, die Bodentemperatur annimmt.

Mit der Fortbewegung des Grundwassers in den Bodenschichten sind zugleich chemische, kolloidchemische und physikalische Vorgänge insofern verknüpft, als Bestandteile, welche das Wasser aufgenommen hat, umgesetzt, ausgeschieden und zurückgehalten werden, was sowohl feste als auch gasförmige Stoffe betrifft. Unter der Wirkung der Bodenfiltration werden auch mitgeführte Mikroorganismen zurückgehalten, so daß in den tieferen Schichten, bis zu welchen Mikroben, infolge der Filterwirkung der Schichten, nicht mehr durchdringen können, das Wasser bakterienfrei, aber auch frei von Sauerstoff ist. Äußere Verunreinigungen, welche in die Erde gelangen, strahlen bis in die tiefsten Schichten nicht mehr aus.

Führen Grundwasserströme unter Torf- und Moorlagern durch, so nehmen sie große Mengen von organischen Stoffen auf, welche namentlich als humussaure, doppelkohlensaure und schwefelsaure Salze, erstere an Eisen, bzw. Mangan, letztere namentlich an Kalk gebunden sind. Gleichzeitig enthalten sie auch Ammoniakverbindungen, welche aus der Reduktion von Salpetersäure, bzw. salpetriger Säure entstanden sind; auch Schwefelwasserstoff ist meist in ihnen nachweisbar. Den humussauren Salzen ist eine, je nach Art und Stärke, von gelb bis zu kaffeebraun wechselnde Färbung eigen. Meist besitzen sie sauren, teilweise aber auch alkalischen Charakter. Mitunter enthalten sie freie Schwefelsäure, welche aus Schwefelwasserstoff durch Oxydation entstanden ist.

3. Nach Art und Schichtung des Gesteins unterscheidet man Schichtquellen, Schuttquellen, Verwerfungsquellen, intermittierende Quellen.

Die Schichtquellen nehmen ihren Ursprung an den Grenzen zwischen wasserführenden und Wasser undurchlässigen Schichten.

Die Schuttquellen entstehen in Gneis- und Granitgestein.

Die Verwerfungsquellen (Spalt- bzw. Kluftquellen) auf den Verwerfungen der Erdrinde.

Intermittierende Quellen kommen aus Wasseransammlungen, welche sich in Höhlungen festgesetzt haben.

Werden Quellen unter dem Druck von Gasen und Dämpfen emporgeschleudert, so treten sie als Sprudel oder Geiser zutage; hierzu zählen die Säuerlinge, Thermen u. a.

Die Mineralquellen, welche in Menge und Art ihrer Salze unter Umständen erheblichen Schwankungen unterworfen sind, stehen in starkem Maße unter dem Einfluß des Grundwassers, mit dessen Ab- bzw. Zunahme oft Ergiebigkeit und Zusammensetzung der Quellen wechselt. In der Mehrzahl nehmen die Mineralquellen ihre Salze durch Auslaugung aus den oberen Erdschichten auf, in anderen wieder sind es Ansammlungen von Solen aus Salzlagerstätten. Der enge Zusammenhang zwischen Mineralquellen und vulkanischem Gebiet tritt in dem großen Vorkommen ersterer in den Gebieten früherer vulkanischer Tätigkeit zutage. Auch der Zusammenhang mit Spalten der Erdrinde wird offenbar, wenn man die an Quellen reichen Gebirgszüge, Erzgebirge, Schwarzwald, Taunus u. a. betrachtet.

Die Mineralquellen werden nach E. Hinz und L. Grünhut in 9 Hauptgruppen eingeteilt

Einfache kalte Quellen

Einfache warme Quellen (Wildbäder)

Einfache, alkalische und erdige Säuerlinge (mit Hydro-Karbonationen)

Kochsalzquellen (muriatische, mit Chlorionen)

Bitterquellen (mit Sulfationen)

Eisenquellen

Schwefelquellen.

Eine Eigentümlichkeit sehr vieler Mineralquellen ist deren Radioaktivität, welche bei den Thermen meist stärker ist als bei den kalten Quellen, und welche um so mehr abnimmt, je weiter sich das Wasser von der Quelle entfernt. Die Quellen selbst empfangen die radioaktiven Stoffe aus dem Boden. Besonders reich an Radioaktivität sind die Sedimente der Quellen.

4. Steigt das Grundwasser an bzw. über die Oberfläche, so bezeichnet man es als Drainwasser. Voraussetzung ist neben dem Eindringen von Fluß- und Niederschlagswasser eine ungünstige Bodenlage, tonige und moorige Beschaffenheit und muldenförmige bzw. bis geneigte Geländebildung. Durch Tonröhren, welche zu einem bestimmten System zwecks Ansaugens, Sammelns und Ableitens zur Vorflut angeordnet

sind, wird das Drainwasser wieder fortgeführt. Dem Boden entzieht es daher erhebliche Mengen von Stoffen, von denen namentlich Nitrate in Form von Alkali- bzw. Erdalkalisalzen in Betracht kommen.

5. Je nach der Bodenbeschaffenheit und dem Vorhandensein lösungsfähiger Stoffe am Ursprung und in den Zuflußgebieten, je nach der Mit- und Auswirkung atmosphärischer Bedingungen (Trockenheit, Regen, Schnee, Gletscherschmelze) führen die Flußwässer größere oder geringere Mengen an gelösten und an Schwebestoffen mit sich. Bei Hochwasser im Frühjahr sind letztere unter Umständen in reichlicheren Mengen vorhanden als zurzeit des niedrigen Wasserstandes im Sommer. Im Sommer wieder führen die Flüsse einen höheren Gehalt an gelösten Stoffen als im Winter. Von erheblicher Bedeutung für die Zusammensetzung der Flußwässer können Abgänge von Salinen, Salzlagern, und Abwässer aus industriellen oder landwirtschaftlichen Betrieben, sowie aus Haushaltungen (städtische Abwässer) werden.

Übersteigt die Masse der zufließenden Schmutzstoffe nicht ein gewisses Verhältnis zu der von den Flüssen mitgeführten Wassermenge, sowie zur Art und Geschwindigkeit der Strömung, so reinigen sich die Flüsse selbst wieder, anderenfalls eine Reinigung der Zuflüsse erforderlich wird, was entweder auf chemischem, biologischem oder einfachem Filtrationswege geschehen kann.

Licht und Elektrizität vernichten Mikroorganismen, namentlich Bakterien. Schwache Strömung fördert das Absetzen von Schwebestoffen, besonders unter Mitwirkung suspendierter Tonteilchen, und damit zugleich das Niederreißen von Mikroben. Alle diese Massen sammeln sich nach und nach als Schlamm am Boden. Käfer, Muscheln, Schnecken und andere Organismen wühlen den Schlamm auf, von dem sie sich hauptsächlich ernähren, und tragen wieder zum allmählichen Fortschwämmen bei. Von den Muscheln, Käfern usw. nähren sich wieder die Fische. Von den mitgeführten organischen Stoffen, besonders den Eiweißstoffen nähren sich die Bakterien, die wiederum den Infusorien und ähnlichen Organismen als Nahrung dienen. Den Bakterien gleich verhalten sich Fadenpilze wie Beggiatoa, Sphaerotilus usw. und spalten die in Verwesung befindlichen stickstoffhaltigen Stoffe.

Algen und Diatomeen verzehren die durch Bakterienwirkung gebildeten salpetrigsauren Salze und bedienen sich dieser und der Kohlensäure zum Aufbau ihres Zelleibes. Sie wirken zugleich durch den bei der Assimilation entbundenen Sauerstoff durchlüftend, sind andererseits aber selbst wieder die Nährstoffquelle für höher organisierte Wasserbewohner, die dann wieder von den Fischen verzehrt werden. So vollzieht sich eine Ausnutzung der Schmutzstoffe von den einfachsten pflanzlichen über niedrigste zu immer höheren tierischen Organismen.

Durch Abwässer mitgeführte chemische Stoffe werden durch die doppeltkohlensauren Salze des Flußwassers unlöslich ausgefällt, oder

schlagen sich als unlösliche Sulfate nieder. Säuren wie Alkalien werden gebunden, Ammoniak, schweflige Säure und Schwefelwasserstoffverbindungen, Eisenoxydulsalze und andere werden oxydiert. So vollzieht sich allmählich eine Reinigung, deren Wirkung mit zunehmender Verdünnung sich verstärkt, andererseits ihre Grenzen bei überreichlichem Zustrom von Verunreinigungsstoffen findet.

Dann werden faulende Schwebestoffe nicht mehr zersetzt, sinken zu Boden und rufen Verschlammungen hervor. Fäulnisbakterien nehmen überhand, und unterdrücken die anderen Organismen. Die Nährstoffe für die Entwicklung höherer pflanzlicher und tierischer Organismen gehen aus. Der Aufbau von niederer zur höheren Stufe ist lahmgelegt und die Selbstreinigung damit verhindert.

Art und Menge einesteils der durch Abwässer zugeführten, anderenteils der im Flußwasser schon vorhandenen Bestandteile, Schnelligkeit des Stromlaufs und andere Momente sind für die Entwicklung der Fauna und Flora bestimmend. Entsprechend der großen Verschiedenheit der Abwässer und Oberflächenwässer, welche die Flüsse speisen, ist darum die Selbstreinigung der Flüsse eine verschiedene. Sie ist um so stärker, je größer die Stromgeschwindigkeit ist, und je mehr Wasser mit dem Fluß mitgeführt wird.

6. Talsperrenwasser ist durch Dämme, gewöhnlich im oberen Lauf von Flüssen gestautes Flußwasser, das in einem Becken gesammelt, unter Umständen zum größten Teil aus atmosphärischen Niederschlägen gebildet, und darum meist arm an Mineralstoffen ist.

Gemäß dem Charakter als Staubecken findet eine ungleiche Temperaturbeeinflussung statt. Die oberen Schichten erwärmen sich stärker wie die unteren, und nur langsam tritt ein Ausgleich ein. Flora und Fauna sind wieder die Hilfsmittel, mit denen sich das Wasser reinigt. Eine wesentliche Mitwirkung kommt auch der Sedimentation von Mineralstoffen zu, unter denen wieder Ton und durch Sauerstoff ausgeschiedenes Eisenhydroxyd einen wesentlichen Anteil haben, indem sie Mikroorganismen und leichte Suspensionen an organischen und anorganischen Schwebestoffen mit zu Boden reißen.

7. Seewasser ist das in Bodenvertiefungen angesammelte und eingeschlossene Wasser. Bei kleineren Ausdehnungen nennt man die Seen Weiher oder Teiche. Die chemische Zusammensetzung dieser Wässer wird, wie die von Talsperren, durch Zuflüsse atmosphärischer Art, aus Quellen und Flüssen bedingt. Von salzreichen bis zu salzarmen finden sich allerart Abstufungen. Fauna und Flora haben meist reichlichst Gelegenheit, sich zu entwickeln. Blüten der Wasseralgen können zeitweise die ganze Oberfläche mit einer grünen Decke überziehen. Neben schwebestoffreichen kommen schwebestoffarme und völlig reine Wässer vor. Chemisch-biologische Vorgänge sorgen mit Zuflüssen und Verdunstungen für, unter Umständen erheblichen Wechsel in chemischer Zusammen-

setzung, Trübungsgrad, und Reinigungswirkung. Oxydationen und Reduktionen gehen nebeneinander. Biologische Vorgänge in der Tiefe erzeugen Kohlensäure, welche lösliche Karbonate bildet, während unter der Wirkung des Sauerstoffs gelöste Eisenoxydulsalze oxydiert und ausgeschieden werden. Reiche Flora erzeugt reiche Mengen von Sauerstoff, der vor allem in den oberen Schichten zur Auswirknng kommt, in dessen Wirkungsbereich allmählich aber auch die unteren Schichten durch die sich vollziehende Umschichtung hineinbezogen werden.

8. In dem Meerwasser findet sich die stärkste Häufung von Mineralbestandteilen, und namentlich von Chloriden. Von etwa 0,7 bis 1,0% im Ostseewasser beginnend, bewegt sich der gesamte Salzgehalt bis zu 4% in den großen Ozeanen. Neben Chloriden, welche etwa 80—90% der Mineralbestandteile bilden, finden sich namentlich Sulfate und Karbonate; in geringen Mengen Brom- und Jodsalze, sowie eine Reihe anderer anorganischer Verbindungen. Möglicherweise fehlt keines der in der Erdrinde vorkommenden Elemente. Der mittlere Gehalt eines Meerwassers stellt sich an festen Stoffen auf 3,4%, an Chlor auf 1,9%, an Schwefelsäure auf 0,2%, an Kalziumoxyd auf 0,05%, an Magnesiumoxyd auf 0,21%.

B. Aufbereitungsverfahren.

a) Allgemeine Aufbereitung.

An ein Brauwasser sind nicht minder strenge Anforderungen zu stellen, als an ein Trinkwasser. Ist zwar hinsichtlich der Keimzahl und der Art der Keime ein etwas anderer Maßstab anzulegen, und ist es nicht gerechtfertigt, so weitgehende Forderungen bezüglich der keimarmen Beschaffenheit zu stellen, ist auch die Gefahr des Vorkommens von pathogenen Bakterien nicht in dem Maße als verhängnisvoll anzusehen, da beim Brauen eine schnelle und vollständige Vernichtung derselben stattfindet, so muß es doch als ein unbedingtes Erfordernis bezeichnet werden, daß Brauwasser möglichst keimarm ist. Handelt es sich gar um Wasser für die Benutzung im Gär-, Lager-, und Füllkeller, so ist noch ein strengerer Maßstab anzulegen, unter Umständen sogar völlige Keimfreiheit zu fordern.

Im übrigen muß Brauwasser gleich dem Trinkwasser klar, farblos, geruchs- und geschmacksrein sein.

Ob und inwieweit von Natur nicht klare, in Geruch und Geschmack nicht einwandfreie Wässer durch Filtration und besondere Aufbereitung von diesen schädlichen Stoffen befreit werden können, hängt von der Art und Stärke der Verunreinigungen, sowie von der Möglichkeit, bzw. Gewißheit der vollständigen und dauernden Beseitigung derselben ab. Von Art und Menge der Schwebestoffe, der chemischen Zusammen-

setzung des Wassers, und von dem speziellen Verwendungszweck des Wassers ist es wieder abhängig zu machen, ob allein eine Filtration, oder eine Aufbereitung mit oder ohne Filtration, und welche besondere Art der Aufbereitung erforderlich wird.

1. Reinigung von Schwebestoffen.

Wässer, welche nicht in klarem Zustand zur Verfügung stehen, sind von den Schwebestoffen zu befreien, und in einen kristallklaren Zustand zu versetzen. Die Beseitigung der Schwebestoffe kann unmittelbar durch einfache Filtration erfolgen, oder ist erst nach vorhergehender chemischer Behandlung vorzunehmen, wenn die Schwebestoffe in zu fein verteilter kolloider Form vorliegen, so daß sie bei der einfachen Filtration durch die Filterschicht nicht zurückgehalten werden.

Zu diesem Zwecke führt man dem Wasser chemische Stoffe zu, welche sich mit den Erdalkalien des Wassers unter Bildung großflockiger Ausscheidung umsetzen, die ihrerseits die fein verteilten Schwebekörper einhüllen, und in filtrierfähige Form bringen (z. B. $Al_2(SO_4)3+3Ca(HCO_3)2=Al_2(OH)6+3\,CaSO_4+6\,CO_2$). Nunmehrige Filtration vermag ohne Schwierigkeiten das Wasser von den Schwebestoffen zu trennen. Handelt es sich um reichliche Mengen von Schwebestoffen, so ist ein Klärbecken vor dem Filter einzuschalten, um die Hauptmasse der flockigen Ausscheidungen zum Absetzen zu bringen, und das Filter damit zu entlasten.

Die einfache Filtration genügt namentlich nicht bei Flußwässern, welche durch den Lehm, Ton usw. getrübt werden, wie es gewöhnlich nach reichlichen Regenfällen und bei der Schneeschmelze vorkommt, oder durch aus Gletschern mitgeführtes Verwitterungsgestein verunreinigt sind. In solchen Fällen erweist sich die Ausflockung durch Chemiekalien, wie schwefelsaure Tonerde, eventuell in Verbindung mit Kalk, als wirksamstes Mittel, um die Trübungen restlos zu beseitigen und ein völlig klares Wasser zu erhalten, ohne daß dadurch die Verwendung zu Trinkzwecken irgendwie in Frage gestellt wird, da die dem Wasser zugeführten Anteile an Sulfaten sehr gering sind.

Für die Reinigung von Wässern, welche bei sonst chemisch einwandfreier Beschaffenheit nur von den Schwebestoffen zu befreien sind, wird als geeignetes Filtrationsverfahren die Sandfiltration angewendet. Soll sie zugleich, wie es für die Aufbereitung von Wässern für Trinkzwecke geschieht, weitgehend zur Entkeimung dienen, so ist die Filteranlage nach besonderen Gesichtspunkten anzulegen, und die Filtration in bezug auf Durchflußgeschwindigkeit entsprechend einzustellen.

Für die Zwecke der Mälzerei und Brauerei ist indes eine diesen weitgehenden Anforderungen genügende Anlage kein unbedingtes Erfordernis. In den Fällen, in welchen sich die Brauereien des aus städtischen

Anlagen entnommenen Wassers bedienen, wird ihnen dieses ausnahmslos in einem Zustand geliefert, welcher jede weitere Entkeimung überflüssig macht, so daß für den gesamten Wasserverbrauch in Gär- und Lagerkeller unmittelbare Verwendung bedenkenlos erfolgen kann.

Die Filteranlagen, wie sie für die Wasserversorgung von Gemeinden angelegt werden, bestehen aus verschiedenen, von unten nach oben aus immer kleineren Kiesen bestehenden Schichten, derart, daß sich die Größe von Nußstärke bis zur Senfkorngröße abwärts bewegt. Als oberste Schicht lagert hierauf die eigentliche Sandschicht, die auch wieder aus möglichst gleicher Körnung bestehen muß. Kiesschichten zusammen, wie die Sandschicht besitzen eine Höhe von ½ m und etwas darüber.

Bei Inbetriebsetzung des Filters wird zunächst Wasser von unten her zugeführt, bis es ein wenig über die Sandschicht hinausragt, worauf dann Rohwasser von oben zugelassen wird. Das Wasser bleibt so lange stehen, bis sich eine Filterhaut gebildet hat. Diese besteht aus den Senkstoffen im Verein mit Organismen, und namentlich mit chlorophyllführenden. Dann erst ist das Filter in dem erforderlichen betriebsfertigen Zustand.

Ist die Bildung der Ablagerungsstoffe zu stark angewachsen, so muß die obere Schleimschicht entfernt und die darunter liegende, auch noch Schmutzstoffe enthaltende Schicht aufgelockert, und das Filter einige Zeit zwecks Durchlüftung der Luft ausgesetzt werden. Letzteres wird erforderlich, um den luftbedürftigen, für die Bildung der Filterdecke unentbehrlichen Organismen den notwendigen Sauerstoff zuzuführen. Ohne diese Schleimdecke, welche außer Mikroorganismen Schwebestoffe organischer und anorganischer Natur enthält, ist eine wirksame Filtration nicht zu erreichen.

Notwendig ist für die konstante Filtrationswirkung die Einstellung der Wasserhöhe im Filter auf immer gleichen Stand, wobei die Erfahrung gelehrt hat, daß die Filterschicht von Wasser stets bedeckt sein muß (überstautes Filter). Von großer Bedeutung ist nicht minder die Durchflußgeschwindigkeit und der Filtrationsdruck. Als Filtrationsdruck gilt der Höhenunterschied zwischen dem Wasserstand und dem Reinwasserbehälter. Für beide brauchen indes, wie die tatsächlichen Verhältnisse lehren, die Grenzen nicht zu eng gezogen werden. Gibt es doch Fälle, bei welchen der Filtrationsdruck nur 6 cm, und auch wieder andere, bei welchen er mehr als 130 cm beträgt, und gilt nach Piefke[1]) eine Geschwindigkeit von 10 cm in der Stunde als Maximum, so kann sie nach Auffassung anderer wesentlich größer sein. Filter dieser Bauart und Arbeitsweise gewähren die Sicherheit, ein Wasser zu liefern, welches weitgehend entkeimt ist, und den behördlich gestellten Anforderungen entspricht, denen zufolge die Keimzahl 100 in 1 ccm nicht übersteigen soll.

[1]) J. Tillmans, Wasserreinigung.

Sind die Betriebe gezwungen, sich eigene Filtrationsanlagen aufzustellen, so genügen einfachere Sandfilter, die man entweder offen oder geschlossen bauen kann, und welche nur mit einer Schicht von Kies gefüllt zu werden brauchen. Zur Reinigung genügt Rückspülung mit Wasser oder Druckluft, wenn zugleich eine Durcharbeitung vermittels rechenartiger Lockerungsvorrichtung erfolgt.

Hin und wieder in Betrieben zu findende Filteranlagen, welche ähnlich den Bierfiltern gebaut sind, und eine Reihe von aneinandergeschalteten Filterkörpern enthalten (Sellenscheidtfilter), werden kaum noch angefertigt. Seiner Zeit haben sie namentlich mittleren und kleineren Betrieben gute Dienste geleistet. Die Filtration erfolgt durch aus Baumwolle bestehende Filtermasse, welche kuchenartig geformt, zu jeder Seite zuerst von einer Gaze, sodann von einem Siebboden festgehalten wird. Bei diesen Anlagen ist es weniger erforderlich, auf so weitgehende Entkeimung hinzuarbeiten, wodurch es auch ermöglicht wird, mit verhältnismäßig kleinen Anlagen, durch Erhöhung der Durchflußgeschwindigkeit, große Mengen Wasser in kurzer Zeit zu filtrieren (Schnellfiltration).

Da Grundwasser dem Oberflächenwasser in bezug auf das Vorkommen von Bakterien vorzuziehen ist, also sowohl für Trinkzwecke, wie für viele gewerbliche Zwecke größere Eignung besitzt, so ist in letzter Zeit verschiedentlich der Weg beschritten, Oberflächenwasser dadurch zu reinigen, sei es von den Schwebestoffen, sei es von Mikroben, daß es in Grundwasser übergeführt wird. Erfolgreich hat sich dabei das Verfahren erwiesen, das Oberflächenwasser einem Infiltrationsbecken zuzuleiten, welches in gleicher Höhe oder oberhalb des Grundwasser gelegen ist. Erforderlich ist es außerdem, das Becken so anzulegen, daß das Oberflächenwasser von der Einsickerung über den Eintritt in den Grundwasserstrom hinweg bis zur Bohrstelle des Grundwassers noch einen Weg zurücklegen muß, welcher dem Infiltrationswasser Zeit genug läßt, die Keime abzusetzen, und sich von etwa mitgeführten Geschmacks-, Geruchs- und Farbstoffen zu reinigen. Die Länge des für eine wirksame Filtration erforderlichen Weges ist von dem Grade der Verschmutzung des Wassers und der Filtrationswirkung der Erdschichten abhängig. Bei stark verunreinigten Flußwässern, wie z. B. beim Main, reichte eine senkrechte Filtration von 13—14 m mit daran anschließender horizontaler Filtration bis zur Bohrstelle auf einer Strecke von 100 m zur vollständigen Reinigung aus. (Verfahren nach Scheelhase.)

Stehen der Brauerei nun aber klare Grundwässer zur Verfügung, so sind diese vielfach auch nicht ohne weiteres, trotz ihrer klaren Beschaffenheit, zu benutzen. Führen sie z. B. Eisen- oder Mangansalze, oder freie, überschüssige Kohlensäure mit sich, so muß auch aus verschiedenen Gründen von einer direkten Verwendung des Rohwassers ohne vorhergehende Aufbereitung abgesehen werden.

2. Enteisenen.

Eisen, in welcher Form es auch vorkommt, ist ganz allgemein für Haushaltungs- und Betriebswässer und besonders für Mälzerei- und Brauereizwecke unerwünscht, bzw. schädlich. Abgesehen davon, daß es sich in Form von Eisenoxydul- und Eisenoxydhydrat in Leitungen festsetzt, die Entwicklung und Anhäufung eisenspeichernder Organismen begünstigt und die Leitungen nach und nach unter Erhärtung des Eisenschlamms verengt, werden Teile davon mit dem durchströmenden Wasser leicht mitgerissen, was namentlich bei Öffnen des Abschlußhahnes nach längerer Pause einzutreten pflegt, und veranlassen durch ihre Rostfärbung unangenehmste Betriebsstörungen. Waschen von Hefe, Filtermasse, Durchdrücken des Filters, Ausspritzen von Bottichen, Lagerfässern, Transportgebinden, Flaschen usw. kann mit einem derartigen Wasser nicht vorgenommen werden.

Unter der Wirkung des sich oxydierenden Eisens treten zudem Reduktionswirkungen ein, durch welche schwefelhaltige organische Substanzen unter Schwefelwasserstoffbildung zersetzt werden, was sich besonders in längere Zeit abgeschlossenen, wasserführenden Leitungen, namentlich aber beim Bierfilter bemerkbar macht, wenn es unter einem solchen Wasser stehen bleibt. In letzterem Fall kann es auch unter Umständen zur Folge haben, daß sich der Zersetzungsgeruch auf das erste durch das Filter fließende Bier überträgt.

Eisen, das von Würze oder Bier aufgenommen wird, stellt einen in den meisten Fällen schädlichen Fremdkörper dar. Farbe, Klarheit, Geschmack und Schaum erfahren ungünstige Beeinflussungen; teils tritt diese bei der Würzebereitung schon ein, indem die Eisensalze die Entstehung von braunen Zufärbungen vermitteln, teils tritt ihre schädliche Wirkung unter Bildung von gerbsaurem Eisen als Violett-Verfärbung und Trübung auf, welche durch die Tätigkeit der gärenden Hefe allerdings je nach den Umständen mehr oder weniger vollständig wieder beseitigt wird, aber doch nicht ohne nachhaltigen Einfluß bleibt. Unter der Wirkung der Kohlensäure bleiben gelöste Eisensalze bis zu einem gewissen Grade im Bier in Lösung, schon gefällte werden teilweise wieder in Lösung gebracht, und wirken sich je nach Art des Bieres in Erzeugung eines herben Geschmackes, einer Trübung und Verfärbung von Bier und Schaum, im letzteren Falle vielfach unter Bildung von rötlich gefärbten Flecken, aus.

Eisen kann allerdings in gewissen Fällen den Gebrauchswert eines Bieres erhöhen, wenn es diesem in Form geeigneter Salze zugesetzt wird, um ihm einen besonderen Wert als Blutbildungs- und Stärkungsmittel zu verleihen. Für solche Zwecke eignen sich indes nur dunkle Biere.

Das Eisen aus einem Brauwasser zu entfernen, ist deshalb ein notwendiges Erfordernis. Von der Form, in welcher es im Wasser vorkommt, ist es nun vor allem abhängig, welche Verfahren zweckmäßiger-

weise angewendet werden müssen, da die Eisensalze sich nicht nach einem einheitlichen Verfahren beseitigen lassen.

Von wesentlichem Einfluß ist daneben auch Menge und Art der anderen Wassersalze, namentlich der Karbonate. Wässer mit größerem Gehalt an Eisen sind schneller und leichter zu enteisenen. Desgleichen solche, bei denen das Eisen in Form des Karbonats vorliegt. Von Bedeutung ist auch der Charakter des Wassers. Alkalisch reagierendes fördert, sauer reagierendes hemmt in vielen Fällen die Enteisenung. Letzteres gilt besonders für die überschüssige freie Kohlensäure. Hemmend wirkt ebenfalls organische Substanz.

Organismen (Algen usw.), vermögen indes unter Umständen in ihrer Bedeutung als Sauerstoffüberträger die Ausscheidung des Eisens zu beschleunigen. Hinwiederum verhalten sie sich auch wie gelöste organische Substanz, verzehren Sauerstoff, üben eine hemmende Wirkung aus, und verursachen durch ihre Anhäufung ein Verbacken des Filtermaterials, was namentlich bei geschlossenen Filteranlagen vorkommt und das Rückspülen erschwert.

Der Übelstand wird größer, sobald außer Eisen auch Mangan im Wasser vorhanden ist, was sich ebenfalls im Filtermaterial abscheidet. Wie das Eisen, so ist auch dieses in ungleichem Maße fällbar. In Begleitung des Eisenkarbonats fällt es zusammen mit diesem aus, ohne die Fällung des Eisens zu hemmen, oder daß die eigene Fällung gehemmt wird. Andererseits gibt es aber auch Fälle, bei welchen es die Abscheidung des Eisens hemmt. Für solche Fälle kann dann ein besonderes Entmanganungsfilter eingeschaltet werden, das sich auch aus dem Grunde als erforderlich erweisen kann, weil der Manganschlamm die Eigenschaft besitzt, sich um die einzelnen Quarzkieskörnchen zu lagern, schwer rückspülbar ist, und zu derartiger Volumvergrößerung führt, daß Teile des Filtermaterials herausgenommen werden müssen.

Die Enteisenung erfolgt teils allein auf dem Wege der Oxydation durch Sauerstoff, und darauffolgender Filtration, teils durch den Doppelvorgang der Oxydation und der katalytischen Wirkung von Kontaktkörpern, teils durch chemische Mittel. Eisen sowohl wie Mangan scheiden sich als Oxyd- bzw. Oxydulhydrat oder -Karbonat ab. Die frisch ausgeschiedenen Hydroxyde und Karbonate verstärken die katalytische Wirkung. Die beiden ersten Verfahren finden am häufigsten Anwendung, da Eisen in solcher Form im Wasser vorkommt, daß die Beseitigung durch Oxydation bzw. durch Oxydation und Kontaktkörper durchgeführt werden kann. Findet sich dagegen Eisen an Huminsäure gebunden im Wasser, was zwar bei Brunnenwässern weniger oder nur selten der Fall ist, bei Oberflächenwässern aber häufiger vorkommt, so sind, da die huminsauren Eisen- und Mangansalze zu fest gebunden sind, als daß sie durch den Sauerstoff der Luft leicht zerlegt werden können, chemische Mittel zur Aufbereitung heranzuziehen.

Für die Enteisenung werden entweder offene oder geschlossene Anlagen, oder beide in Kombination miteinander verwandt. Welches von diesen Systemen zu wählen ist, muß nach der Zusammensetzung des Wassers in bezug auf Gesamtgehalt an Salzen, Gehalt an Karbonaten, organischer Substanz, besonders aber nach Menge und Art der Eisen- bzw. Mangansalze, nach dem Vorkommen von freier Kohlensäure usw., eventuell unter Zuhilfenahme von Vorversuchen entschieden werden.

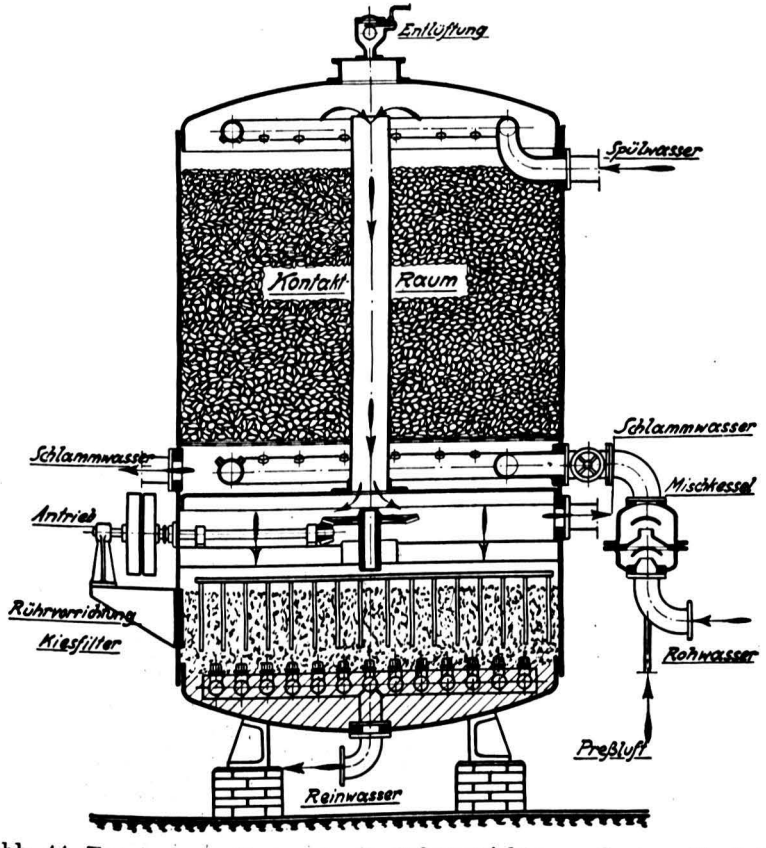


Abb. 44. Enteisenungs-Apparat mit Rührvorrichtung „System Breda".

Wird ein offenes System gewählt, was besonders für hohe Leistungen und bei hohem Gehalt an freier Kohlensäure wegen der größeren Wirtschaftlichkeit vorzuziehen ist, weil die Entfernung der freien Kohlensäure fast kostenlos erfolgt, so ist das Haupterfordernis, daß das Wasser einer so intensiv als möglichen Zerstäubung ausgesetzt wird. Regenbrausen sind dafür am wenigsten geeignet. Auch Rieselanlagen (Koks oder Lavafüllung) arbeiten unter Umständen

nicht vollkommen genug [1]). Intensivste Wirkung wird dagegen durch Spritzdüsen[2]) hervorgebracht, welche die Wasserstrahlen unter starkem Stoß aneinander prallen lassen, so daß die Kohlensäure restlos ausgetrieben und die gelösten Eisensalze oxydiert und ausgefällt werden. Diese Doppelwirkung, Entgasen und Oxydation, ist das Entscheidende für den Wirkungsgrad.

Für mineralstoffarme Wässer mit geringem Eisengehalt wird mehr eine geschlossene Anlage, die aber auch in der Technik zur Enteisenung eisenreicher und mineralstoffreicher Wässer vielfach Verwendung findet, für geeignet erachtet, da infolge der Schwierigkeit, welche für die Enteisenung derartiger Wässer besteht, offene Anlagen, weil sie der Kontaktwirkung entbehren, eine Ausfällung des Eisens nicht erreichen lassen. Außer der Entgasung findet bei ihnen (den offenen) nur eine Oxydation mit nachfolgender Filtration der ausgeschiedenen Eisensalze statt. Der Oxydationsvorgang allein vermag aber eine vollständige Ausscheidung nicht herbeizuführen. Die günstige Wirkung geschlossener Anlagen wird neben der erhöhten, die Ausscheidung fördernden Reibwirkung des Filtermaterials, durch eine erhöhte Wirkung des unter Druck stehenden Sauerstoffs verstärkt.

Was außerdem noch den geschlossenen Filtern eine gewisse Überlegenheit gibt, ist der Umstand, daß die katalytische Wirkung sich mit der Zunahme der Abscheidung der Mangan- und Eisenoxydhydrate bzw. Oxydulhydrate und Karbonate erhöht. Die Mitwirkung des Luftsauerstoffs ist auch bei ihnen nicht zu entbehren. Ja, nicht bloß das, sondern sie ist auch hier der wichtigste Faktor mit. Diesen Zweck erfüllen geschlossene Anlagen, teils in Kombination mit geschlossenen Lüftern, teils mit offenen, wie Brausen usw.[3]) um das Wasser weitgehend mit dem Sauerstoff in innigste Berührung zu bringen, und damit den Ausscheidungsprozeß im geschlossenen Apparat zu erhöhen.

Von dem früher eingenommenen Standpunkt, daß ein hoher Gehalt an Sauerstoff für Erzielung ausreichender Wirkung erforderlich wird, ist man mehr und mehr zurückgekommen, und hält in den meisten Fällen einen Gehalt von 2 Vol.-% Luft in dem zugeführten Wasser für ausreichend. Im Apparat entstehender Überschuß an Luft wird durch Entlüftungsventile wieder abgeblasen, um zu verhindern, daß die Luft das Wasser von den Kontaktkörpern abdrängt, und die Kontaktwirkung herabsetzt. Der Luft- bzw. Sauerstoffgehalt ist dem Bedarf entsprechend mit Rücksicht auf den Sauerstoffverbrauch gelöster organischer Substanzen und Organismen (Algen und Mikroorganismen, welche Eisen und Mangan speichern) zu regeln.

[1]) Koksrieseler nach Piefke, Reisert, mit Rückspülung.
[2]) Halvor-Breda, Kiesfilter mit Rechenrührwerk.
[3]) System Körting: Regenbrause mit geschlossenem Filterbehälter Wasserdurchströmung von unten nach oben.

Das aus den Apparaten austretende reine Wasser soll noch einen Mindestgehalt von 4 mg Sauerstoff je Liter gelöst enthalten, damit eine Sicherung dagegen gegeben ist, daß die in dem Apparat stattfindenden biologischen Prozesse nicht den Sauerstoff vollauf verzehrt haben, und daß die Kohlensäure, welche sich aus den Lebensbetätigungen der Organismen entwickelt, bei Sauerstoffmangel die ausgeschiedenen Eisen- und Manganverbindungen nicht in die löslichen Karbonate überführt, womit umgekehrt das Wasser wieder Eisen aufnimmt, anstatt davon befreit zu werden. Die Anwesenheit von Sauerstoff in dem enteisenten Wasser ist auch ein Schutz gegen Zerstörungen des eisernen Leitungsmaterials durch überschüssige Kohlensäure.

Geschlossene Anlagen sind unter angemessener Einrichtung auch für die Enteisenung von Wässern zu verwenden, welche überschüssige, freie Kohlensäure, selbst in größeren Mengen, enthalten. Dazu ist ein besonderer zur Bildung der Kohlensäure erforderlicher Behälter einzugliedern, welcher mit Marmor beschickt wird.

Die geschlossenen Anlagen bestehen aus eisengefertigten, zylindrischen, stehend angeordneten Behältern[1]), welche entweder mit reinem Quarzkies oder mit Holzwolle gefüllt sind. Sie können auch, als sogen. Etagenfilter, mit 2 oder mehreren (bis 4) Filterschichten (z. B. Lava und Quarz) ausgestattetwerden. Die auf dem Kies niedergeschlagenen Eisen- bzw. Manganschlammassen sind, da sie den Wasserdurchgang allmählich verringern, die Filterwirkung herabsetzen, mit Wasser rückwärts durchzuspülen, wobei die Mitwirkung von Druckluft und Rührwerken, die zweckmäßigerweise rechenartig geformt sind, die Spülung beschleunigt.

Während eine Regenerierung des Filtermaterials und eine Wiederbelebung der katalytischen Wirkung bei nur aus Eisenniederschlag bestehendem Schlamm, der sich leichter von dem Kontaktmaterial löst, keine Schwierigkeit macht, gelingt sie bei Manganschlammniederschlag gewöhnlich nicht so weitgehend, und es muß dann eventuell, namentlich bei in eine Anlage eingeschalteten Manganfiltern zu energischeren Mitteln zwecks Entfernung des Schlamms gegriffen werden. Kaliumpermanganat erweist sich z. B. dazu als gut geeignet. Mit Rücksicht auf störungsfreies Arbeiten ist die Rückspülung in regelmäßigen Zeiträumen, je nach Bedarf, täglich oder zweitäglich vorzunehmen.

Zur Enteisenung sind, sofern offene Belüftungsanlagen allein nicht ausreichen und auch geschlossene Anlagen bzw. diese in Kombination mit offenen sich in ihrer Wirkung als unzureichend erweisen, schließlich chemische Mittel anzuwenden. Vor allem kommen hierfür Wässer in Betracht, welche schwer oxydierbare organische Substanz enthalten, zu deren Spaltung, je nach der Natur derselben, entweder saure oder alkalische Mittel verwendet werden müssen. Hierher gehören

[1]) Halvor-Breda, Voran.

unter anderen huminsäurehaltige Wässer. Als geeignet erweisen sich solche chemischen Stoffe, welche fällende Wirkung besitzen, wie schwefelsaure Tonerde, Kalk, Eisenchlorid usw. Noch günstiger ist die Wirkung bei gleichzeitiger Verwendung von verschiedenen Stoffen, wie z. B. schwefelsaure Tonerde gemeinsam mit Kalk. Nicht nur, daß Kalk die freie, überschüssige Kohlensäure bindet, sondern auch die löslichen Mangan- und Eisensalze ausfällt, und im gegenseitigen Reaktionsverhältnis mit Tonerde die Fällung in Form kräftiger Flockenbildung bewirkt, so daß eine schnelle Sedimentierung erfolgen kann. Gleichzeitig ist aber mit dieser Wirkung die Fällung der organischen Substanz und die Beseitigung von Verfärbungen, wie sie eben oft bei Wässern mit huminsauren Salzen vorkommen, verbunden. Dieses Verfahren der Ausscheidung fällfähiger Stoffe durch Tonerde findet mit Erfolg auch zwecks Reinigung von Flußwässern Anwendung, welche durch Schwebestoffe wie Erde, Ton, Lehm getrübt sind.

3. Entgasen.

Freie Kohlensäure übt insofern schädigende Wirkung aus, als sie das Eisen unter Bildung von kohlensaurem Eisenoxydul in Lösung bringt, und damit eisenzehrend wirkt. Man nennt sie deshalb auch aggressive Kohlensäure. Das gelöste Eisensalz wird dann wieder durch Zutritt von Luftsauerstoff zersetzt; das Eisenhydrat scheidet sich ab, sammelt sich nach und nach als Schlamm, verhärtet und verstopft schließlich die Leitung. Die durch den Sauerstoff aus dem Eisenoxydulkarbonat frei gemachte Kohlensäure nimmt den Zersetzungsprozeß dann von Neuem auf, und so führt das zu einem ununterbrochenen Kreislauf im Zerstörungsprozeß.

$$Fe + O + 2\,CO_2 + H_2O = Fe(HCO_3)_2$$
$$2\,Fe(HCO_3)_2 + O + H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + 4\,CO_2$$

Ein unbedingtes Erfordernis ist es deshalb, die freie Kohlensäure zum Schutz gegen Korrosionen auszutreiben. In gewissen Fällen genügt eine offene Anlage mit energischer Spritzwirkung; in anderen Fällen kann vorteilhaft Kalk, der am besten in Gestalt von gesättigtem Kalkwasser verwendet wird, oder auch Natronlauge und Soda, die sich allerdings weniger gut eignen, benutzt werden. In anderen wieder läßt sich die Entgasung zweckmäßiger durch geschlossene Marmorfilter durchführen, wobei noch der Vorteil damit verknüpft ist, daß durch die Bildung von löslichem Kalziumbikarbonat und dessen Übergang in das Leitungswasser der Schutz gegen Zerstörungen durch Kohlensäure verstärkt wird

Zur Entgasung hat man auch versucht, sich des Vakuumverfahrens zu bedienen, ohne daß bis jetzt die angestrebten Erfolge erreicht werden konnten.

b) Sonderaufbereitung.

1. Die Aufbereitung zu Mälzereizwecken.

Die Aufbereitung des Wassers für die Zwecke der Mälzerei ist, abgesehen von der notwendigen Entfernung von Eisen und Mangan, welche Gerste und Malz ein mißfarbiges Aussehen geben, nicht üblich, soweit es sich um Aufbereitungsmethoden handelt, wie sie für die Herrichtung des Wassers zu Brau- und Kesselspeisezwecken Verwendung finden. Immerhin sollte an dem Grundsatz festgehalten werden, daß das zum Weichen verwendete Wasser klar und geruchsfrei ist, Schwebestoffe nicht enthalten darf, weil es zugleich auch zum Zwecke der Reinigung dient, mit unreinem Wasser aber diese Wirkung nicht zu erreichen ist.

Wohl ist bekannt, daß die Wässer, je nach ihrer chemischen Beschaffenheit, der Temperatur der Weichwässer und der Dauer der Weichzeit, dem Weichgut Stoffe verschiedener Art und Menge entziehen können. Eine solche Extraktion, welche sowohl organische wie anorganische Stoffe umfaßt, kann nicht völlig unterbunden werden. Wenn sie auch unter gewissen Bedingungen herabzusetzen ist, so ist es doch nicht ratsam, solche Bedingungen künstlich zu schaffen, denn solchen eventuellen Vorteilen würde wieder eine Reihe von Nachteilen gegenüberstehen, die größer sind, als der Vorteil. Günstige Weichbedingungen lassen sich nicht von stärkeren Stoffentziehungen trennen, zumal die Weiche zugleich den Zweck der Wäsche hat. Ergiebig in der Reinigungswirkung sind mehr die weichen als die harten Wässer.

Statt des natürlichen Wassers wird vielfach durch Kalkmilch, noch besser durch gesättigte Kalklösung oder durch Alkalilauge alkalisch gemachtes Weichwasser verwendet. Der Alkalitätsgrad braucht nur ein schwacher zu sein. Es genügt die Einstellung auf höchstens 0,1%, um nach jeder Hinsicht die Wirkungen zu erzielen, welche überhaupt in betriebstechnischer Hinsicht erreicht werden können.

Von Habich schon wurde die erdalkalische Weiche empfohlen, und auf ihre günstige Wirkung von Hauter[1]) hingewiesen, welcher mit einem gesättigten, und dann auf das 4 fache verdünnten Kalkwasser die Keimfähigkeit einer dumpfen Gerste von 33% auf 96% erhöhen konnte.

Die Wirkung der Laugenbehandlung liegt einmal darin, daß sie mit organischen Stoffen und mit Pilzwucherungen (Penicillium, Fusarium, Cladosporium usw.) vermischten staubigen, bzw. erdigen Ablagerungen der Spelze, nicht minder die Zellagen der Spelze selbst, schnell zum Quellen bringt, so daß die abgelagerten, dunkel gefärbten Stoffe leicht fortgewaschen werden können. Sie vermag aber auch Pentosane, Gerbstoffe (Phenole) usw. zu lösen und damit Stoffe der Spelze zu entziehen, welche schon in Form gefärbter Körper vorliegen bzw. bei der Aufbereitung zu Malz sich färben und diese Verfärbungen auf die Würze übertragen.

[1]) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1897, Nr. 49.

Neben der reinigenden Wirkung, durch welche auf dem Wege des mechanischen Eingriffs schon ein erheblicher Teil der Pilze entfernt wird, spielt aber außerdem noch die desinfizierende Kraft der Lauge, welche in ihrer Verdünnung zwar nicht direkt keimtötend, aber lebensschädigend wirkt, eine wichtige Rolle, was bei der Keimung in auffällig sichtbarer Form in die Erscheinung tritt. Wenn auch gewisse Organismen, wie Schimmelpilzarten, besonders Penicillium, größte Widerstandskraft gegen die Lauge zeigen, und nicht in dem Umfange zur Schwächung kommen, wie andere Mikroorganismen, so gibt doch die Laugenbehandlung das Mittel an die Hand, um das Vorkommen von Schimmel auf der Tenne am sichersten zu bekämpfen. Sie erweist sich damit als ein ausgezeichnetes Mittel in bezug auf Reinigen und Bleichen der Spelze, sowie zur Herstellung lichtester Malze. Namentlich leistet sie glänzende Dienste bei Gersten, welche unter den Unbilden der Witterung und unter Pilzwucherungen gelitten haben.

Sie ist aber auch unter Umständen gleich wie Wasserstoffsuperoxyd und Formaldehyd ein Mittel, die Keimfähigkeit zu verbessern und den durch Pilzwucherungen hervorgerufenen dumpfen, üblen Geruch zu beseitigen. Die Wirkung in letzter Hinsicht findet ohne weiteres in den vorangehenden Ausführungen ausreichende Begründung. Die Wirkung in ersterer Hinsicht kann damit erklärt werden, daß Pilzwucherungen, eventuell vermischt mit erdigen Bestandteilen, die über dem Keimling liegenden Teile der Spelzenoberfläche mit einer den Luftdurchgang verhindernden Schicht überziehen, zugleich aber auch Zugang zum Keimling selbst finden, durch die verstärkte Wirkung der Abschnürung vom Luftsauerstoff und der Umsetzungsstoffe das Leben des Keimlings untergraben und je nach dem Umfang der Einwirkung es auch vernichten. Die Laugenbehandlung befreit den Keimling von dieser Fessel und Vergiftung.

2. Zu Brauereizwecken.

α) Enthärten (Entkarbonisieren).

Für gewisse Zwecke ist es erforderlich, das Brauwasser zu enthärten.

Die Enthärtungsverfahren kann man in drei Gruppen einteilen. Die eine umfaßt die Enthärtung durch Erhitzen, die andere die Enthärtung auf chemischem Wege und die dritte die Enthärtung durch Elektro-Osmose. Jede der beiden ersten Arten kann nun wieder in einzelnen Arbeitsgängen oder in ununterbrochenem Arbeitsgang durchgeführt werden.

α/a Enthärten durch Erhitzen.

Erhitzen in offenen Gefäßen: Die älteste Art, das Wasser zu enthärten, ist die Kochung in offenen Gefäßen. In den alten Lehrbüchern und Aufzeichnungen alter Braumeister (Scharl, Paupie, Habich) findet

man die Besprechung des Kochverfahrens zwecks Reinigung und Enthärtung und auch den Hinweis, daß die Kochung auf eine Mindestzeit ausgedehnt werden muß, wenn sie erfolgreich sein soll. Als Mindestmaß wird eine Zeit von ½ Stunde angegeben, für ausreichend aber eine Kochzeit von 1 Stunde gehalten.

Das Kochen, das auch jetzt noch in einzelnen Brauereien zur Enthärtung Anwendung findet, ist in seiner Auswirkung außer von der Zeit und von der Stärke der wallenden Bewegung namentlich von der Zusammensetzung des Wassers abhängig. Die Zeit kann um so mehr abgekürzt werden, je stärker die Wallung ist. Eine Kochzeit von ½ bis 1 Stunde ist meist zur Durchführung des überhaupt erreichbaren Enthärtungs- und Wirkungsgrades genügend. Es gibt Fälle, in welchen eine weitgehende, fast restlose Enthärtung erreicht wird, wieder andere, bei denen die Enthärtung mehr oder minder große Schwierigkeiten macht. Leicht gelingt sie, wenn nur Kalziumkarbonat vorhanden ist; unvollständig bleibt sie mindestens in dem Maße, als der Gehalt an kohlensaurer Magnesia beträgt, da diese sich der Fällung entzieht.

Die Methode der Kochung, so einfach sie ist, muß jedoch als umständlich und zeitraubend angesehen werden. Besonders für größere Betriebe bringt sie erhebliche Unbequemlichkeiten mit sich, zumal dem heißen Wasser durch entsprechende Ruhezeit wieder Gelegenheit gegeben werden muß, sich bis auf Anschwänz- bzw. Einmaischtemperatur abzukühlen. Da außerdem der Dampfverbrauch zum Anwärmen und zur Durchführung einer zur Erreichung einer ausreichenden Enthärtung erforderlichen Kochzeit von gut einer Stunde ein nicht unbedeutender ist, so kann dieses Verfahren vom wirtschaftlichen Standpunkt aus nicht günstig beurteilt werden.

Eine, der durch die Dampfblasen beim Kochen hervorgerufenen Bewegung ähnliche Wirkung läßt sich erzielen, wenn Luft in geeigneter Weise eingeleitet wird. Unter Benutzung einer solchen, durch entsprechend verteilte Luftblasen hervorgerufenen Bewegung kann, sofern man geeignete Behälter zwecks reichlichster Erschütterung des Wassers benutzt, eine vollkommene, bzw. annähernd vollkommene Enthärtung durchgeführt werden, ohne daß dabei eine Kochung erforderlich wird.

Vereinigen kann man dieses Verfahren mit der Benutzung von Vorwärmern z. B. in der Art, daß zuerst eine Vorwärmung durch Dampf erfolgt, wodurch eine Steigerung bis auf 60—65° C erreichbar ist, und dann Frischdampf zugeführt wird, um die letzte Temperatursteigerung herbeizuführen, welche verhältnismäßig langsam zu erfolgen hat und ungefähr 1° je Minute betragen soll. Während dieser Periode wird das Wasser im Kreislauf gepumpt, und zugleich je nach den Verhältnissen 30—45 Minuten lang Luft durchgeleitet.

Fälle in der Praxis lehren, daß Höchsttemperaturen von 90—92° C

ausreichen, um eine volle Karbonatbeseitigung hervorzubringen, und z. B. ein Wasser von 20 Härtegraden bis auf 3 zu enthärten.

Die in dem heißen Wasser aufgespeicherte Wärme läßt sich für das Speisen der Dampfkessel wieder nutzbar machen, indem das Wasser in Sammelbehälter gepumpt wird, welche mit Kühlrohren versehen sind, wobei die Kühlung es ermöglicht, das Wasser auf die benötigte Einmaischtemperatur herabzukühlen, während das in den Kühlschlangen sich anwärmende Wasser zum Kesselspeisen dient.

Es kann auch vorteilhaft sein, 2 Vorwärmgefäße hintereinander zu schalten, was den Reaktionsprozeß beschleunigt, und die Reaktionswirkung erhöht.

Diese Methoden, welche sich nur unter besonderen Verhältnissen anwenden lassen, können wirtschaftlich mit ausgezeichnetem Erfolg arbeiten, sofern ausreichende Mengen von Abdampf zur Verfügung stehen.

Die Fällung der Magnesiasalze, welche durch Kochung ohne Druck, wie lange sie auch ausgedehnt werden mag, nicht erfolgt, kann unter Verhältnissen erzwungen werden, wenn in geschlossenen Kesseln unter einem bestimmten Druck gekocht wird. Ein derartiger, für die Enthärtung von Kesselspeisewasser zuerst bestimmter, und von Schückher & Richter gebauter Apparat, ist auch für die Enthärtung von Brauwasser zu verwenden. Bei einem Überdruck von 5 Atm. wird das Kalziumkarbonat schon innerhalb 5 Minuten bis auf 85—90% ausgeschieden, und damit derselbe Wirkungsgrad erreicht, wie durch ein einstündiges Kochen in einem offenen Behälter. Zur Fällung von Magnesiumkarbonat reicht indes eine derartig kurze Zeit nicht aus, nur erst annähernd 20% gelangen zur Ausscheidung. Bis auf 50% ist sie aber zu erreichen, wenn der Druck von 5 Atm. eine Stunde lang gehalten wird.

Das Druckverfahren ist nur vereinzelt in der Praxis zur Anwendung gelangt. Einer Verbreitung standen die hohen Anschaffungs- und Unterhaltungskosten der Anlage im Wege, wofür auch dann kein ausreichender Ausgleich geboten wurde, wenn reichliches Vorkommen von Magnesiumkarbonat, im Hinblick auf die Qualitätsverbesserung des Bieres, eine weitgehende Beseitigung erwünscht erscheinen ließ.

a/b) Enthärten durch Zusätze.

1. Durch Gips. Aus der Erwägung, daß Wässer, welche vorwiegend Gips enthalten, sich zur Herstellung herzhaft schmeckender, edler Biere gut eignen, wie auch die Dortmunder Brauwasserverhältnisse lehren, entstand der Brauch des Gipsens, welcher eine Zeitlang mit großer Vorliebe ausgeübt wurde, dann aber wieder Zeitströmungen folgend zurückging, um in jüngster Zeit von Neuem wieder stärker aufzuleben.

Durch den Zusatz von Gips zu karbonathaltigen Wässern wird zwar eine Beseitigung der Karbonate nicht bewirkt, indes treten Reaktionen des Kalziumsulfats unter Vermittlung der Alkaliphosphate der Würze bei der Würzegewinnung ein, durch welche die Schädigungen der Karbonate gemildert, bzw. aufgehoben werden. Bedeutet also der Zusatz von Gips in solchen Fällen nicht direkt für das Brauwasser eine Enthärtung, so kann das Gipsen doch indirekt als solche angesehen werden.

Das Verfahren, welches sich durch die Einfachheit seiner Handhabung auszeichnet, besteht in nichts weiter als in dem Zusatz von gemahlenem Gipsstein, und soll sich auf Mengen beschränken, welche sich innerhalb eines solchen Rahmens halten, daß einerseits zwar der Karbonatgehalt einen vollen Ausgleich erfährt, andernfalls aber einschließlich des zugesetzten Anteils ein Gesamtgehalt an Gips von 30—40 g je Hektoliter nicht überschritten wird.

Geeignet für das Gipsen sind besonders die reinen Karbonatwässer, und solche, bei denen der Karbonatgehalt höher als der Sulfatgehalt ist.

Durch den Zusatz von Gips werden die nachteiligen Einwirkungen der Karbonate bezüglich der Azidität, und des Bruchs der Würze im Hopfenkessel sowie bezüglich Farbe und Geschmack des Bieres mehr oder minder weitgehend ausgeglichen. Selbst in Fällen, wo überhaupt keine Karbonatwässer vorliegen, so daß ungünstige Einwirkungen von ihnen nicht zu erwarten sind, sondern weiche, karbonatarme Wässer zur Verfügung stehen, kann ein Gipsen erfolgreich angebracht sein, sofern nicht eben Biere mit völlig reiner, glatter Geschmackslinie, oder ausgesprochene, scharf betonte, auf eine reine Hopfenbitterlinie eingestellte Hopfenbiere gebraut werden sollen. Auch wird das Gipsen in solchen Fällen mit Erfolg angeraten, wo es sich um gipsarme, aber reichlich karbonatführende Wässer handelt, und es sich herausgestellt hat, daß den mit z. B. durch Kalk enthärtetem Wasser hergestellten Bieren eine gewisse Kernigkeit und Herzhaftigkeit im Geschmack fehlt. Das Gipsen geschieht dann allerdings erst, nachdem die Enthärtung vorgenommen ist.

Bei Wässern mit einem relativ hohen Gipsgehalt ist ein Gipsen unratsam. Überhaupt ist für die Entscheidung, ob und in welchem Ausmaße ein Gipsen in Frage kommen kann, die genaue Zusammensetzung des Wassers sowie die Art des Bieres, welche angestrebt werden soll, zugrunde zu legen, und den abgeänderten Verhältnissen sodann vor allem Hopfengabe und Kochzeit anzupassen.

2. Durch Kalk. a) Diskontinuierliches Verfahren. Besonders geeignet zur Abscheidung der Karbonate ist die Verwendung von gelöschtem Kalk, welche seit langem bekannt und namentlich für die Aufbereitung von Kesselspeisewasser angewendet worden ist. Die Eignung des Kalks liegt vor allem darin, daß die Fällung, obgleich sie in der Hitze am wirksamsten ist, auf kaltem Wege erfolgen

kann, wovon in der Praxis auch allgemein der Einfachheit halber Gebrauch gemacht wird, und daß in die Fällung auch das eventuell im Wasser vorhandene Magnesiumkarbonat hineingezogen wird, so daß auf diesem Wege eine weitgehendste Beseitigung der gesamten Karbonate durchführbar wird. Um die Fällwirkung in dem jeweils beabsichtigten Ausmaße aber auch wirklich zu erreichen, bedarf es besonderer Mittel der Anregung für die Abscheidung und für die Bildung möglichst kräftiger Kristalle. Erreicht wird dies einmal durch energische Bewegung des Wassers, wozu sich das Umpumpverfahren sehr eignet, sowie durch die Mitwirkung der schon vorhandenen Kristalle. Praktisch vollzieht sich das in einfacher Weise dadurch, daß der aus den ausgeschiedenen Karbonaten bestehende Schlamm nicht jedesmal aus dem Behälter beseitigt, sondern von einem zum anderen Aufbereitungsgang auf dem Boden belassen, und mit dem neu aufzubereitenden Wasser nach Zusatz von Kalkwasser durch die Zirkulationspumpe im Kreislauf umgepumpt, bzw. durch propellerähnliche Mischvorrichtungen durchgemischt wird.

Bezüglich der Ausfällung des kohlensauren Kalks verhalten sich die Wässer nicht gleich. Bei einigen erfolgt die Ausscheidung von vornherein gleich mehr in kristallinischer Form, bei anderen wieder tritt die Kristallbildung gegenüber der Kolloidverteilung zurück, und erfolgt erst allmählich. Dem Reaktionsgemisch muß deshalb eine längere Zeit für die Reaktionsdurchführung gegeben werden. 24 Stunden sind im allgemeinen ausreichend dazu. Bei Anwendung von Mischvorrichtungen, wie Umpumpen usw. kann sie früher erreicht werden. Dennoch kommen Fälle vor, bei welchen Fällwirkung und Absetzen unzureichend bleiben, und ein klares, suspensionsfreies Wasser nur erst durch Einschaltung eines Filters, welches zweckmäßigerweise aus Kies hergestellt wird, zu gewinnen ist.

Bei diesem diskontinuierlich arbeitenden Verfahren benötigt man ein Gefäß für die Bereitung des gesättigten Kalkwassers, ein zweites für die Fällung und ein drittes als Sammelgefäß für das aufbereitete Wasser. Bei geringerem Bedarf kann auch ein Geschirr im Sudhaus als Reaktionsgefäß benutzt werden, sofern es die Betriebsverhältnisse gestatten.

Für den gleichmäßigen Erfolg der Enthärtung ist es notwendig, stets mit gleichmäßigem, vollgesättigtem Kalkwasser zu arbeiten. Volle Sättigung ist vorhanden bei einem Gehalt von 1,37 g CaO im Liter.

Der hohe Wert des Kalkverfahrens beruht, abgesehen von der bis zur restlosen Ausfällung des gelösten kohlensauren Kalkes leicht erreichbaren Enthärtungswirkung, auf der Entfernung der für das Bier noch nachteiligeren Magnesiasalze, von denen nicht nur das Karbonat, sondern auch das Sulfat und Chlorid gefällt werden, und der im Wasser löslichen Eisensalze. Die Magnesia fällt dabei in kristallinischer Form und infolge des Mitreißens durch die großen Massen von ausgeschiedenem Kalzium-

karbonat auch leicht aus. Die Eisensalze, die sonst durch besondere Enteisenungsanlagen ausgeschieden werden müssen, werden gleichzeitig mitgefällt, sodaß das Kalkverfahren das weitgehendste Enthärtungs- und zugleich einfachste Enteisenungsverfahren darstellt, welches auch in erheblichem Maße entkeimende Wirkung ausübt.

b) Kontinuierliches Verfahren. Die Erwägung, daß diskontinuierliche Verfahren nicht beschleunigend, sondern verzögernd auf den Fabrikationsgang wirken, in betriebstechnischer und wirtschaftlicher Hinsicht auf einer niedrigeren Leistungsstufe stehen, als kontinuierlich arbeitende, ließ es als erwünscht erscheinen, das diskontinuierliche in ein kontinuierliches Verfahren überzuleiten, zumal es nötig wird, Wasser auf Vorrat für den Bedarf herzurichten und mindestens solche Mengen aufzuspeichern, als für einen ein- oder mehrtägigen Bedarf gebraucht werden. Da für das diskontinuierliche Verfahren sowohl ein Kalkwasser- und Reaktionsgefäß wie ein Sammelgefäß erforderlich sind, so ist die Beanspruchung von hierfür benötigtem Gefäßraum durchgehends eine erhebliche. Läßt sich in manchen Betrieben Platz und Raum genug hierfür bereitstellen, so ist in manchen anderen überflüssiger Raum nicht vorhanden, in noch anderen die Raumausnutzung schon derart, daß die Aufstellung dieser, große Grundflächen beanspruchenden Behälter, auf große Schwierigkeiten stößt, bzw. gar nicht durchführbar ist.

Die Aufbereitung großer Wassermengen erfordert aber nicht nur große und zwecks Erleichterung des Absetzen der ausgefällten Karbonate auch großflächige Behälter, sondern auch verhältnismäßig lange Zeit für die Umsetzung und den Klärvorgang. So ist es denn begreiflich, daß man versuchte, dieses, in hohem Maße Raum und Zeit beanspruchende, bedarfsmäßig arbeitende, und lange Ruhezeit für die Reaktionsdurchführung und die Klärung benötigende Verfahren in ein kontinuierlich und schneller arbeitendes überzuleiten, von welchem erwartet werden kann, daß es einen größeren wirtschaftlichen Vorteil mit sich bringt. Besonders wird auf diesen in den Fällen gerechnet werden können, wo ein regelmäßiger, erheblicher, täglicher Verbrauch stattfindet.

Wenn anfänglich mit einer gewissen Berechtigung geltend gemacht werden konnte, daß die Anwendung eines kontinuierlichen Verfahrens keine ausreichende Sicherheit für die Gleichmäßigkeit der Enthärtungswirkung und einer Einstellung auf einen bestimmten gleichbleibenden Enthärtungsgrad biete, da Feststellungen ergeben hatten, daß eine vollständige und stets gleichbleibende Kalksättigung nur bei aller sorgfältigster Arbeit zu erreichen ist, und daß eine restlose Ausfällung und Abscheidung der Karbonate eine Mindestzeitdauer beansprucht, wie sie bei einem kontinuierlichen Verfahren nicht innegehalten werden kann, so konnten diese Einwände so lange zurecht bestehen, als es der Technik noch nicht gelungen war, geeignete Apparaturen zu schaffen,

welche diese Sicherheit durch die Herstellung eines stets gleich gesättigten Kalkwassers, eines völlig gleich eingestellten Mischungsverhältnisses von Kalk- und Rohwasser und einen stets gleichmäßigen Verlauf der Reaktion und der Ausscheidung der Karbonate bieten.

Daß an der Brauchbarkeit dieser Apparate nicht mehr Zweifel gehegt werden können, lehren die jüngsten Erfahrungen, welche in der Praxis damit gemacht worden sind.

Von kontinuierlich arbeitenden Enthärtungsapparaten sind z. B. zu nennen das System: Dervaux-Reisert, Nicolai, Halvor-Breda u. a.

Der Apparat von Dervaux-Reisert, dessen Grundprinzipien auch auf die anderen Apparate übernommen worden sind, besteht aus einem Verteilungsbehälter, einem kontinuierlich wirkenden Kalksättiger, einem Reaktionsbehälter und einem Kiesfilter.

Der Verteilungsbehälter nimmt in einer Abteilung das Rohwasser auf, welches immer auf gleicher Höhe gehalten wird. In einer zweiten Abteilung findet das Ablöschen des Kalkes statt. Eine dritte Abteilung dient zur Auflösung der Soda. Sie kommt aber nur für die Enthärtung zu Kesselspeisezwecken in Frage. Der Kalksättiger nach Dervaux besteht aus einem aufrechtstehenden, nach unten konisch verlaufenden Gefäß. Er nimmt die unten eingeführte Kalkmilch auf, welche alsdann mit einer genau eingestellten, aus dem Rohwasserabteil des Verteilungsbehälters zufließenden Wassermenge vermischt wird. Das aufwirbelnde Wasser nimmt den Kalk mit in die Höhe, sättigt sich damit und fließt oben ab. Die ungelösten Kalkteilchen vermögen der Aufstiegsbewegung des Wassers, welche mit zunehmendem Querschnitt des Behälters geringer wird, nicht mehr zu folgen, sinken infolge ihrer Schwere und werden nun wieder von der Strömung des aufsteigenden Wassers erfaßt und bis zur Lösungsfähigkeit gelöst.

In genau eingestellten Mengen fließt das Kalkwasser aus dem Sättiger dem Reaktionsbehälter zu, in welchen gleichzeitig die entsprechende Menge Rohwasser eintritt. Das in der Mitte von oben nach unten durchgeführte, und unten offene Mischrohr nimmt Rohwasser und Kalkwasser auf und läßt es nach inniger Vermischung unten austreten. Von hier verteilt sich das Reaktionsgemisch im Behälter, steigt in die Höhe, und wird oben durch ein Überfallrohr abgeleitet. Der in der Umsetzung gebildete kohlensaure Kalk setzt sich mit dem ausgeschiedenen Magnesiumhydroxyd zu Boden.

Das mit dem Apparat verbundene Kiesfilter dient dazu, etwaige Suspensionen von Ausscheidungen in dem aus dem Reaktionsbehälter austretenden enthärteten Wasser zurückzuhalten. Dabei kommt der Filtration unter Umständen noch eine Nachfällungswirkung zu, wenn bei der Umsetzung zwischen Kalk- und Rohwasser eine Ausscheidung in grobkristallinischer Form nicht restlos erfolgt ist, indem der Kies, bzw.

die im Kies festgehaltenen Karbonatkristalle nochmals einen Anstoß zur Fällung für etwaige noch nicht kristallinisch gefällte Karbonatteilchen geben und zugleich ihren Niederschlag bewirken.

Bei dem Enthärtungsapparat von Nikolai[1]) wird der Kalk in einem besonderen Vorlagegefäß abgelöscht.

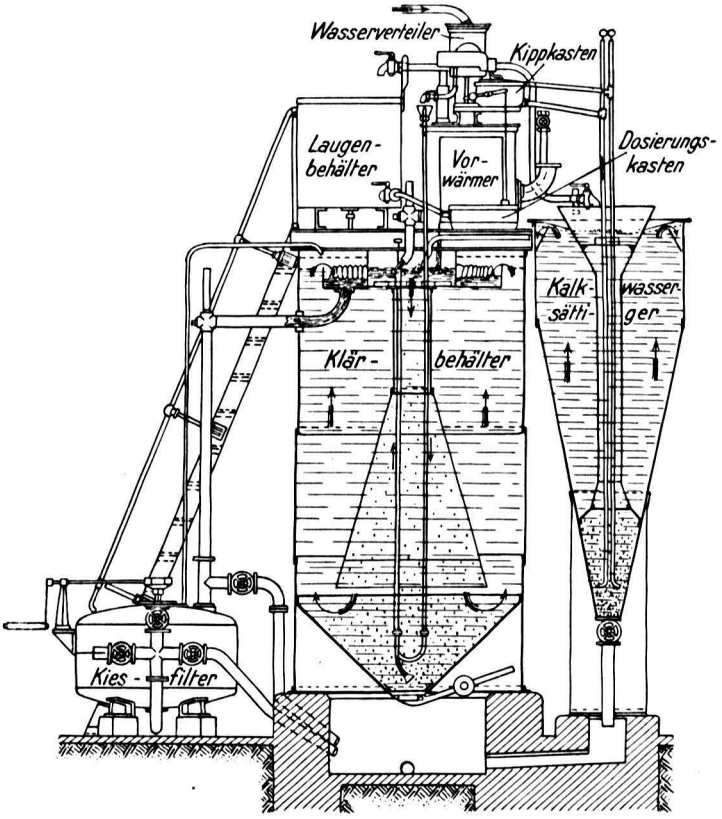


Abb. 45. Enthärtungsanlage „System Breda".

Die Enthärtungswirkung ist eine verhältnismäßig nicht unerhebliche. Schmal[1]) stellte z. B. fest, daß sie bei 2 Wässern mit je 15,6 Gesamthärte und 13,7 Karbonathärte, bzw. 15,2 Gesamthärte und 14,5 Karbonathärte 70 bzw. 77% betrug.

Das Enthärtungsverfahren von Halvor-Breda[2]) (Abb. 45) (Schlammumwälzungsverfahren), sucht durch weitere Hilfsmittel noch eine Beschleunigung des Umsetzungsprozesses zu erreichen. Das wird durch geeignete Bauart des Reaktionsbehälters ermöglicht.

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1926, S. 472.
[2]) Bamberg, Sonderabdruck, Deutsche Brau-Industrie 1926, Nr. 37.

Dieser trägt unterhalb des Deckels einen Mischteller, in welchen das Kalkwasser und Rohwasser einfließen, während gleichzeitig aus dem untersten konischen Teil des Behälters Kalkschlamm, durch die Saugwirkung der in einem weiteren Rohr aufsteigenden Luftblasen, zugeleitet wird. So entsteht eine ausgiebige Schlammzirkulation. Dadurch, daß der bei der Umsetzung entstehende Kalk, welcher sich nach und nach als Schlamm ausscheidet, nicht gleich entfernt, sondern im Reaktionsgefäß belassen und mit dem zugeleiteten Rohwasser in ständiger Bewegung vermischt wird, geben die im Schlamm ausgeschiedenen Kristalle, zumal sie schon von größerer Struktur sind, den unmittelbaren Anstoß zu neuer und schneller, und dabei grobkörniger Auskristallisation des kohlensauren Kalks des Rohwassers.

Die nicht selten bei der Kalkenthärtung auftretende Kolloidform des ausfallenden Karbonats wird damit umgangen, bzw. in die Kristallform übergeleitet, und die Fällwirkung beschleunigt, so daß es nicht, wie bei dem diskontinuierlichen Ausscheidungsverfahren, einer langen Zeitdauer bedarf, bis die Reaktion vollendet ist, sondern wenige Stunden für die restlose Ausfällung genügen. Die grob-kristallinische Fällung des Kalziumkarbonats begünstigt zugleich eine schnelle grob-disperse, bzw. kristallinische Ausfällung der vorhandenen Magnesiumsalze ($Mg\,CO_3$, $Mg\,SO_4$, $Mg\,Cl_2$) und der Eisenverbindungen.

Durch eine besondere Einrichtung wird auch eine größere Gewähr für die Herstellung von gesättigtem Kalkwasser von gleichem Kalkgehalt geschaffen. Sie besteht darin, daß das zum Lösen des Kalkes zugeführte Wasser, welches von oben her in einem bis in den konischen Boden reichenden Rohr zugeleitet wird, Luftblasen mit sich reißt, welche im Innern des Apparates aufsteigend, den Kalkschlamm in dem unteren Teil in der Schwebe halten, und damit eine Sättigung des langsam aufsteigenden Wassers bewirken. Zur Einengung des Luftblasenstroms dient ein Schirm.

Bei der Enthärtung auf warmem Wege, welche indes zugunsten der Enthärtung auf kaltem Wege umgangen werden kann, und auch allgemein umgangen wird, da letztere sich mit demselben Erfolg durch Benutzung des Apparates durchführen läßt, durchläuft das dem Reaktionsbehälter zugeleitete Wasser zuvor einen Vorwärmer, in welchem es zur Reaktionsbeschleunigung erhitzt wird, wozu eine Erwärmung auf 60—70° C ausreicht.

Die Arbeitsweise ist eine automatische. Sobald einmal der Zulauf von Roh- und Kalkwasser gegeneinander eingestellt ist, wozu immer ein Kalkwasser gleicher Beschaffenheit verwendet werden muß, können die Apparate ununterbrochen in Betrieb gehalten werden, und es wird nur nötig, den Reaktionsbehälter und Kalkwassersättiger regelmäßig zu entschlammen, den Kalkwassersättiger mit der für eine Betriebsperiode benötigten Menge Kalk zu beschicken, und das Kiesfilter nach

Bedarf, was meistens erst nach mehreren Tagen erforderlich wird, durchzuspülen. Abgesehen davon ist allerdings eine ständige Überwachung sowohl bezüglich der Meßapparatur für Roh- und Kalkwasser, wie bezüglich des Gehaltes an Kalkwasser erforderlich.

3. Durch Säure. Zur Beseitigung der Karbonate kann man sich auch des Säureverfahrens[1]) bedienen, und damit die Karbonate in die entsprechenden Salze überführen. Mit Erfolg kann Salzsäure, Schwefelsäure und Milchsäure verwendet werden. Je nach den in Aussicht genommenen Zielen oder Zwecken bezüglich der Bierqualität kann es empfehlenswert sein, nur Schwefelsäure, oder teils Schwefelsäure, teils Salzsäure und diese wieder in wechselndem Verhältnis oder auch Milchsäure zu verwenden, um die Karbonate vollständig oder weniger vollständig, wie es die Verhältnisse geboten erscheinen lassen, umzuwandeln. Durch das Säuerungsverfahren können Wässer, sofern die Rohbeschaffenheit es zuläßt, so aufbereitet werden, daß sie erfolgreich zur Herstellung reinschmeckender, feiner, edler Biere, und selbst typischer charaktervoller Biere Verwendung finden können, wenn es gelingt, durch die Aufbereitung der Zusammensetzung des, für diese typischen Biere erforderlichen Wassers nahe zu kommen. Daß es gelingt, lehrt die Erfahrung.

a/c) Enthärten durch Elektro-Osmose.

Das Verfahren beruht auf dem Gedanken, daß die Wassersalze Ionen ungleicher elektrischer Ladung darstellen, und die gleichgeladenen Ionen sich beim Durchleiten eines elektrischen Gleichstromes nach dem entsprechenden Pol bewegen. Die positiv geladenen Kationen wandern nach der negativen Kathode und die negativ geladenen Anionen nach der positiven Anode. Die Metalle in der Form der Hydroxyde sammeln sich an der Kathode, die Säuren an der Anode. Um die abgespaltenen Teile, da sie in Lösung verbleiben, zu beseitigen, und dem Rohwasser zu entziehen, wird eine passende Scheidewand zwischen Elektrode und Wasser eingesetzt, welche für die Ionen, nicht aber für das Wasser, durchlässig ist. Von der Länge der Zeit der Durchleitung des elektrischen Stromes und von seiner Stärke hängt es ab, in welchem Umfange die Salze eines Wassers zerlegt und aus dem zu behandelnden Wasser entfernt werden.

Ein Element wird nun in der Weise zusammengesetzt, daß 3 nebeneinander liegende Kammern gebildet werden. Die Mittelkammer, welche von den beiden seitlichen durch abgestimmte elektrische Scheidewände (Diaphragmen) getrennt ist, enthält das Rohwasser. In die eine der seitlichen Kammern ist die positive, in die andere die negative Elektrode eingesetzt. Die beiden seitlichen Kammern durchspült ständig fließendes

[1]) In Deutschland nicht erlaubt.

Wasser. Die Ionen der im Wasser des Mittelbehälters gelösten Salze wandern in die benachbarten Elektrodenräume, und werden mit dem Spülwasser laufend entfernt. Das Wasser des Mittelraumes gibt mehr und mehr sein Salz ab, und wird schließlich völlig salzfrei.

Zum Zwecke der Durchführung eines kontinuierlichen Arbeitsganges, sind die Dreizellensysteme filterpressenartig zusammengestellt, und der Arbeitsgang verläuft in der Weise, daß das zu reinigende Wasser nacheinander durch die Mittelbehälter geleitet wird, und auf diesem Wege nach und nach die Salze abgibt, bis es schließlich entsalzt aus dem Apparat austritt. Die Entsalzung bezieht sich auf sämtliche Wassersalze. Die Zerlegung und Ausscheidung einzelner bestimmter Salze

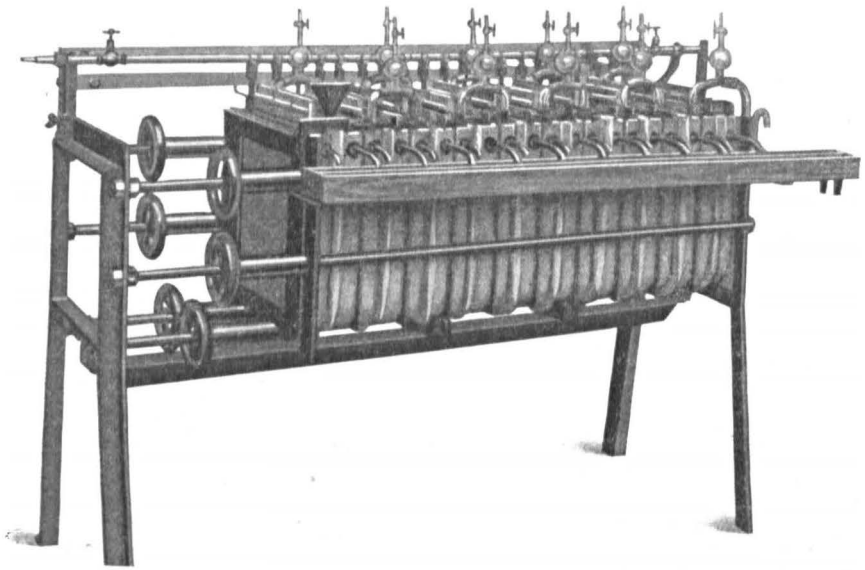


Abb. 46. Elektro-Osmose-Apparat.

allein ist nicht durchführbar, so daß es nicht möglich wird, auf diesem Wege nur die Karbonate zu entfernen, da gleichzeitig auch die anderen Salze mit zersetzt werden.

Die Leistung der Apparate ist indes noch eine relativ beschränkte, und hängt davon ab, wie groß der Mineralstoffgehalt des Wassers ist, und bis zu welchem Grade die Entsalzung durchgeführt werden soll. Von Einfluß darauf ist auch die Durchflußgeschwindigkeit, die entsprechend dem beabsichtigten Entsalzungsgrad zu regeln ist. Bei vollständiger Entsalzung beträgt die Leistung im Höchstfalle noch nicht mehr als 8 hl je Stunde. Wird es nicht erforderlich, die Salze restlos zu entfernen, läßt sich die Leistung allerdings erheblich steigern. In

diesen Fällen, bei welchen eine weitgehende aber keineswegs vollständige Entsalzung durchgeführt werden soll, ist ein Stromaufwand von 6—15 KWh je 1 cbm Wasser erforderlich, während für vollständige Entsalzung ein Strombedarf von 30 KWh und mehr benötigt wird.

Eine Nebenwirkung der elektrolytischen Zersetzung ist die Einwirkung auf die Bakterienflora des Wassers, welche sich mit der fortschreitenden Entsalzung derart verstärkt, daß schließlich eine völlige Abtötung der Keime und damit eine völlige Sterilisation erfolgt. Die Keime erleiden einen elektrischen Tod.

Das Verfahren steht in Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit den anderen Enthärtungsverfahren nach, so daß man in der Brauindustrie über die versuchsweise Anwendung nicht hinausgekommen ist.

β) Entkeimen.

β/a Durch Filtrieren.

Tiefbrunnenwässer sind keimfrei, bzw. keimarm, so daß eine Entkeimung nicht mehr oder nur selten erforderlich wird.

Oberflächenwässer sind in bezug auf Keimart und -gehalt sehr unterschiedlich.

Leitungswässer sind, da sie ihrer Bestimmung zu Trinkzwecken entsprechend weitgehend entkeimt werden, für Gär- und Lagerkellerbenutzung ohne weiteres verwendbar.

Handelt es sich darum, Betriebswasser, welches Teichen, Seen, benachbarten Bächen usw. entnommen wird, zu entkeimen, ohne gerade absolute Keimfreiheit anzustreben, so genügt Filtration durch sachgemäß angelegte Sandfilter, Halvor-Breda, usw. eventuell unter Zusatz von schwefelsaurer Tonerde zwecks Vorfällung. Auch die Enthärtung durch Kalk ist ein geeignetes Mittel zu weitgehender Entkeimung

Wird indes eine vollständige Entfernung von Keimen, z. B. für die Hefenwäsche, für zwingend erachtet, wie es unter besonderen Verhältnissen der Fall sein kann, wenn das zur Verfügung stehende Wasser Bierschädlinge (Sarzinen etc.) enthält, so kann eine Abtötung durch Abkochen erfolgen. Es leistet aber auch ein Chamberland- oder Berkefeld-Filter (Abb. 47), in welchen die Filtration durch hohle, aus feinporigem Kaolin, bzw. aus gebrannter Infusorienerde hergestellte Kerzen erfolgt, gute Dienste, ebenso das Seitzsche Filter, welches statt mit Filterkerzen mit Filterplatten arbeitet, die zu einer den Rahmenbierfiltern ähnlichen Apparatur zusammengestellt werden.

β/b) Durch Ozon.

Auch über das Ozon- und Chlorverfahren führen Wege zur ziemlich vollständigen Sterilisation. Das Ozonverfahren, welches für die Sterilisation von Trinkwasser in großem Ausmaße erfolgreich Verwendung findet, kann auch im Brauereibetrieb für die Herstellung

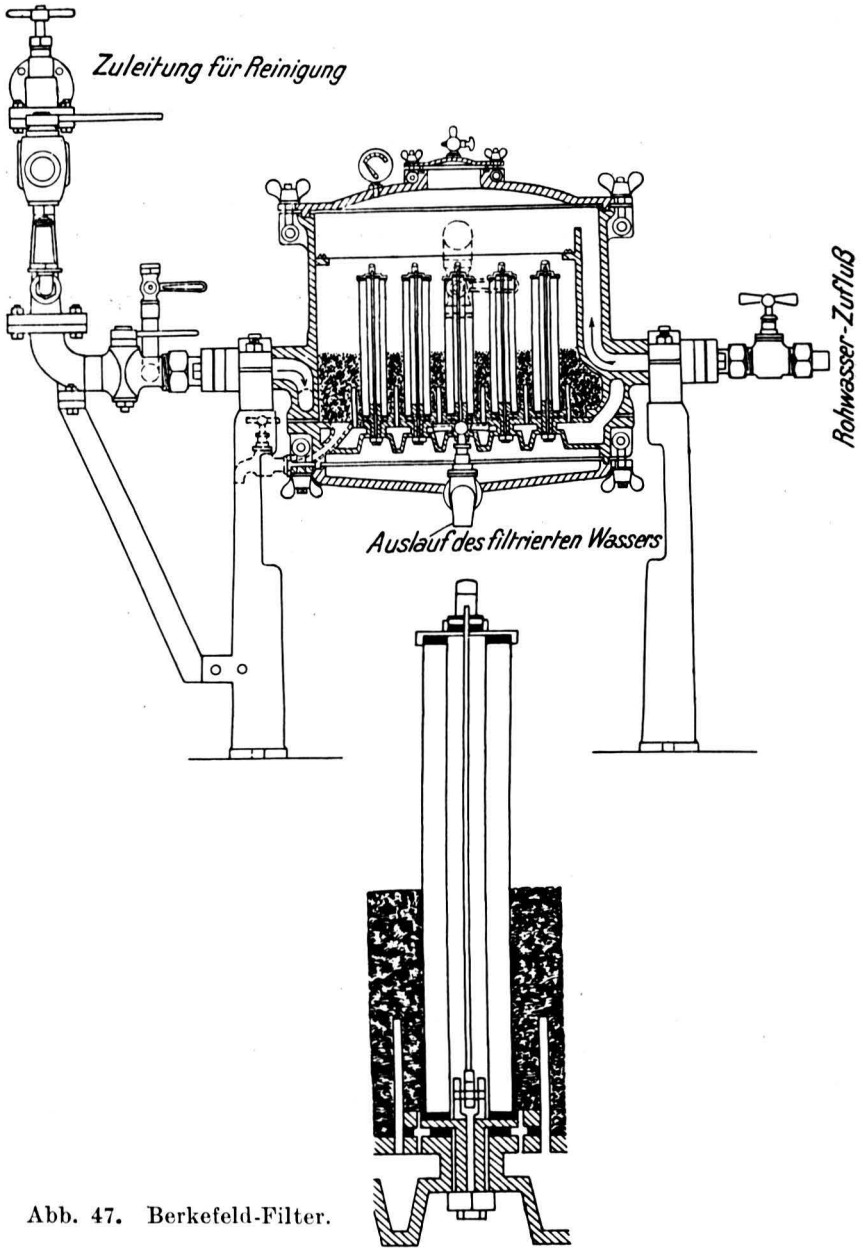


Abb. 47. Berkefeld-Filter.

von ausreichend keimfreiem Wasser benutzt werden. Notwendig wird es indes dabei, daß das zu behandelnde Wasser möglichst frei von Eisen und organischer Substanz ist, da die keimtötende Wirkung des Ozons

sich in dem Maße vermindert, wie sich der Gehalt an oxydierbarem Eisen und an organischer Substanz erhöht.

Die Herstellung des Ozons und die Sterilisation des Wassers mit Ozon geschieht in besonders hergerichteten Apparaten, von denen kleinere, für Brauereizwecke ausreichende, in Größen gebaut werden, welche in einer Stunde bis zu 5 cbm Wasser keimfrei machen. In besonderen Apparaten wird durch dunkle elektrische Hochspannungsentladungen der Sauerstoff der Luft, nachdem sie zuvor getrocknet worden ist, in Ozon übergeführt. Die ozonhaltige Luft wird alsdann mit dem Wasser, das entkeimt werden soll, in besonderen Mischapparaten gemischt, und dem Sterilisationsturm zugeleitet, in welchem das Wasser von unten nach oben aufsteigend in wenigen Minuten durch das Ozon keimfrei gemacht wird.

β/c) Durch Chlorkalk.

Vielfache Anwendung findet auch das Chlorkalkverfahren, dessen man sich für die Aufbereitung von Trinkwasser nicht nur deshalb mit Vorteil bedient, weil schon kleinste Mengen (im allgemeinen 1: 350 000) zur Abtötung genügen, das Chlor auch in diesen kleinen Mengen geschmacklich das Wasser nicht beeinflußt, sondern weil es auch mit sehr geringen Kosten verbunden ist.

Die Erfahrung lehrt indes, daß die Chlorbehandlung nicht immer ohne Gefährnisse ist, und daß der Chlorgeruch unter Umständen festgehalten werden, und dann abschreckende Wirkung beim Genuß des Wassers ausüben kann. Betriebswässer zu chlorieren, kann deshalb nicht anempfohlen werden. Zudem ist zu beachten, daß die desinfizierende Kraft des Chlors in dem gleichen Maße bei Vorhandensein von Eisen und organischer Substanz verringert wird, als es beim Ozonverfahren der Fall ist.

Statt des Chlorkalks wird in jüngster Zeit mehr das Chlorgasverfahren angewendet, welches bei geringeren Betriebskosten auch wirksamer arbeitet. Das in flüssigem Zustand in Stahlflaschen bezogene Chlorgas wird nach dem Verfahren von Ornstein in genauer Dosierung in einem Mischgefäß dem aus der Leitung zufließenden Wasser zugesetzt, und so ein starkes Chlorwasser hergestellt. Mit dieser Chlorwasserlösung, welche im Liter etwa 3—5 g Chlor gelöst enthält, erfolgt dann bei ständiger Zuleitung des Rohwassers die eigentliche Entkeimung. Es genügen 0,2—0,3 g Chlor je cbm Wasser, um bei einer Einwirkungszeit von 5—10 Minuten eine vollständige, bzw. annähernd vollständige Sterilisation durchzuführen.

3. Aufbereitung zum Kesselspeisen.

Zum Kesselspeisen ist nicht jedes Wasser geeignet. Weiches eignet sich besser als hartes. Ein Wasser mit vorübergehender Härte kann unter Umständen ebenso nachteilig sein, wie ein Wasser mit ständiger

Härte, da die nachteiligen Einwirkungen sowohl durch die Ausscheidungen der Sulfate wie durch die Entbindung von Kohlensäure aus Karbonaten, wie durch übermäßige Ausscheidung der Karbonate hervorgerufen werden können. Die Sulfate bilden den harten Wasserstein, welcher sich fest an den Kessel- und Rohrwandungen ansetzt, mit zunehmender Stärke den Wärmedurchgang mehr und mehr hemmt und schließlich, bei übermäßig starker Ablagerung, infolge ungleicher Ausdehnung gegenüber dem Kesselblech zur Bildung von Rissen im Blech Veranlassung geben kann.

Die Kohlensäure, welche durch Aufspaltung der Bikarbonate in Freiheit gesetzt wird, greift hingegen unmittelbar das Eisen des Kessels an, überträgt aber auch mit dem Dampf die Zerstörungswirkung auf die vom Dampf durchströmten Rohrleitungen und Ventile, führt damit zu vorzeitigem Verschleiß des Leitungsmaterials und zu Dampfverlusten.

Kessel und Leitungsnetz dagegen zu sichern, ist eine der wichtigsten Betriebsaufgaben. Die echten Härtebildner (Kalzium- und Magnesiumsulfat) sind darum in Salze dauernder Löslichkeit umzuwandeln, die Bikarbonate in neutrale Karbonate des Kalziums, bzw. in Hydroxyde des Magnesiums, und die abgespaltene Kohlensäure ist in Form von neutralem Kalziumkarbonat zu binden. Diese Zwecke erreicht man auf verschiedenem Wege. Entweder durch das Kalk-Sodaverfahren, das Barytverfahren oder das Permutitverfahren.

α) Kalk-Sodaverfahren.

Diskontinuierliches Verfahren.

Das Kalk-Sodaverfahren[1]) bewirkt durch die Soda die Überführung der Sulfate in das nicht fällfähige Natriumsulfat, und durch den Kalk die Bindung der Kohlensäure und Ausfällung in Form von neutralem kohlensauren Kalk, sowie die Überführung der Magnesiasalze in das unlösliche Magnesiumhydroxyd.

Die Karbonathärte wird gemäß nachstehenden Gleichungen entfernt:

1. $Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2\,CaCO_3 + 2\,H_2O$,
2. a) $Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + MgCO_3 + 2\,H_2O$,
   b) $MgCO_3 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + CaCO_3$,

Die bleibende Härte durch Soda nach folgenden Gleichungen:

1. $CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$,
2. a) $MgCl_2 + Na_2CO_3 = MgCO_3 + 2\,NaCL$,
   b) $MgCO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + Mg(OH)_2$,

so daß die Ausscheidungen sämtlicher Kalk- und Magnesiasalze, ersterer in Gestalt des neutralen Karbonats, letzterer in Gestalt des Hydroxyds

[1]) Siehe Abbildung Enthärtungsverfahren Halvor Breda.

erfolgen. An ihre Stelle treten die entsprechenden Salze des Natriums, wie schwefelsaures Natrium, Chlornatrium, salpetersaures Natrium, welche bei ihrer großen Löslichkeit erst nach starker Anreicherung feste Ausscheidungen bilden, deren Verhinderung aber notwendig wird, um die Kesselwände rein zu halten, eventuell das Ausschwitzen aus den Dichtungen und Armaturen zu verhüten. Der Kessel ist von Zeit zu Zeit deshalb abzublasen.

An Stelle des Kalkes kann auch Ätznatron neben Soda benutzt werden, wodurch gleichfalls die Kalksalze als neutrales Kalziumkarbonat und die Magnesiasalze als Magnesiumhydroxyd zur Ausfällung gelangen. Die Verwendung von Soda kann allerdings in Fällen, wo Karbonathärte in solchen Mengen vorhanden ist, daß die, den Gleichungen gemäß gebildete Soda zur Beseitigung der bleibenden Härte ausreicht, überflüssig werden, und Ätznatron allein zur Enthärtung ausreichen.

Theoretisch sind auf 1 cbm Wasser zwecks Enthärtung
für jeden Grad vorübergehender Härte 10,0 g CaO
für jedes mg Magnesia jedweder Bindung außerdem noch 1,4 g CaO
für jeden Grad dauernder Härte 19,0 g Na_2CO_3
für jedes mg freier Kohlensäure im Liter 1,27 g CaO zuzusetzen.

Die praktischen Verhältnisse lassen indes eine Verringerung der Zusätze um etwa 20—25% als geboten erscheinen.

Kontinuierliches Verfahren.

Der Aufbereitung von Wässern zum Kesselspeisen mit dem Ziel der Beseitigung der vorübergehenden und dauernden Härte dienen in kontinuierlichem Arbeitsgang arbeitende Enthärtungsapparate, z. B. Reisert (Köln), Humboldt (Kalk), Voran (Frankfurt), Halvor-Breda u. a. Bei der Enthärtung meint man indes nicht so weit gehen zu müssen, daß die Kalk- und Magnesiasalze restlos ausgeschieden werden, die Enthärtung also nicht bis auf Null Grad auszudehnen ist, sondern daß es richtiger ist, dem Wasser wenige, etwa 2 Härtegrade zu belassen, damit nicht die Gefahr entsteht, daß freie Kohlensäure sich bildet, welcher die hauptsächlichste Ursache von Zerstörungen des Kessels zugeschrieben wird. Kleine Mengen von Kalk reichen aus, die Gefahr durch Neutralisation der Kohlensäure und Ausscheidung derselben als kohlensaurer Kalk zu beseitigen. Bei Verbleib von etwa 2 Härtegraden im Speisewasser lagert sich Kalk in genügenden Mengen als dünne Schicht an den Wandungen ab, um Kesselwände, Armaturen usw. zu schützen.

Ein kleiner Überschuß an Kalk, angezeigt durch eine geringe Phenolphtaleinreaktion, ist auch der sicherste Schutz bei Verwendung von Kondensaten und Destillaten, welche bekanntermaßen meist Kohlensäure mit sich führen, dadurch eine geringe Azidität aufweisen, und des-

halb den Hauptgrund für Korrosionen bilden[1]). Ähnlich liegen die Verhältnisse bei ganz weichen Wässern, so daß auch für diese ein geringer Kalkzusatz zur Verhütung ihrer Korrosionsgefährlichkeit zweckmäßig ist. Die einfachste Art, die Gefahr zu beseitigen, besteht darin, Kondensate und Destillate sowie weiche Naturwässer über den Kalk-Soda-Enthärtungsapparat zu leiten, um die Kohlensäure durch Bindung an den Kalk unschädlich zu machen.

β) Barytverfahren.

Beim Reisertschen Baryt-Verfahren, welches sich neben dem Kalk des Bariumkarbonats bedient, kommen von den Härtebildnern die Chloride und Nitrate des Kalkes nicht zur Ausscheidung, so daß es für Wässer, welche diese Salze in nicht unerheblichen Mengen enthalten, nicht gut anwendbar ist. Desgleichen nicht für Wässer, welche Alkalisulfate führen, da sich dann Natriumkarbonat (Soda) bildet, welches bei Anreicherung die Armaturen des Kessels vor allem angreifen würde. Während von den Kalksalzen nur das Kalziumsulfat gemäß der Formel

$$CaSO_4 + BaCO_3 = CaCO_3 + BaSO_4$$

als kohlensaurer Kalk unlöslich ausgeschieden wird, kommen die Magnesiasalze, gleich wie bei dem Kalk-Sodaverfahren, sämtlich zur Ausscheidung. Das Bariumkarbonat wandelt sich bei der Umsetzung mit dem Gips in unlösliches Bariumsulfat um. Der Vorteil des Verfahrens besteht, sofern eben nur hierfür geeignete Wässer enthärtet werden, darin, daß Bildung und Anhäufung von Soda fortfällt, welches für den Kessel gefährlich wird, sobald sein Gehalt 57 mg je Liter übersteigt[2]).

γ) Permutitverfahren.

Zur Enthärtung wird auch in gewissen Fällen erfolgreich das Permutit-Verfahren benutzt. Permutite sind Verbindungen von Kieselsäure mit Natrium und Aluminium. In der Natur kommen sie als sogenannte Zeolithe vor. Künstlich werden sie durch Schmelzen von Feldspat, Kaolin, und Sand mit Soda hergestellt. Die Wirkung des Permutites, welches als Natriumpermutit zur Anwendung gelangt, beruht darin, daß es beim Durchfluß von Wasser die basischen Bestandteile an Kalk, Magnesia, Eisen, Mangan aufnimmt, und sie gegen Natrium, welches in Form von $NaHCO_3$ bzw. Na_2SO_4[3]) gemäß den Formeln

$$P—Na_2 + Ca(HCO_3)_2 = P—Ca + 2\,NaHCO_3$$
$$P—Na_2 + CaSO_4 = P—Ca + Na_2SO_4$$

in das Wasser übergeht, austauscht.

Hemmend auf den Austausch wirken Alkali-Chloride, Alkali-Sili-

[1]) Bamberg: Das Gas- und Wasserfach. 1923, Nr. 50/52.

[2]) Nach Blacher aus Tillmanns, Wasserreinigung und Abwasserbeseitigung.

[3]) Entsprechend ist die Umsetzung mit den Magnesiasalzen.

kate, freie Kohlensäure, Huminsäure, mechanische Verunreinigungen; auch Eisen und Mangan, letzteres schon, sobald es sich in geringen Mengen (2%) in den Permutiten angestaut hat. Die Chloride, Silikate, freie Kohlensäure und Huminsäure lösen Kalk und Magnesia aus den Permutiten nach einer gewissen Filtrationsdauer. Eisen, Mangan und mechanische Verunreinigungen verschlammen das Filter.

Zwecks wirksamer Anwendung des Verfahrens ist es erforderlich, das Wasser von den störenden Bestandteilen vorzureinigen. Eisen, Mangan und Huminsäure lassen sich durch Enteisenungsanlagen, mechanische Verunreinigungen durch Filtration mit oder ohne Vorfällung, freie Kohlensäure durch eingeschaltete Marmorfilter beseitigen. Auch Wässer mit einem hohen Gehalt an Karbonaten sind für die Enthärtung nach dem Permutitverfahren nicht geeignet, da von dem im Austausch entstehenden Natriumkarbonat sich im Kessel zu große Mengen anstauen, welche für Kesselwände und Armaturen gefährlich werden können. Hiergegen könnte man sich allerdings durch öfteres Abblasen schützen.

Zur Regenerierung der Permutite, welche nach einer gewissen Zeit der Benutzung die Eigenschaft zur Enthärtung einbüßen, bedient man sich des Waschens mit Kochsalzlösung, wodurch die aufgenommenen basischen Bestandteile wieder in das Wasser zurücktreten, und das Natrium im Austausch dagegen wieder in die Permutite übergeht

$$P—Ca + 2\,NaCl = P—Na_2 + CaCl_2$$
$$P—Mg + 2\,NaCl = P—Na_2 + Mg\,Cl_2$$

δ) Entölungsverfahren.

Um Kondensate von dem mitgeführten Öl, das ebenso wie freie Kohlensäure aggressiven Charakter für Kessel und Dampfleitungen besitzt, zu befreien, können verschiedene Reinigungsverfahren angewendet werden. So sind unter anderem Filter aus Sand, Koks usw. in gewissen Fällen imstande, das Öl zurückzuhalten.

Wirksamer erfolgt die Ausscheidung durch Ausfällung mit Soda und Aluminium- bzw. Eisensulfat und nachträglicher Filtration. Vereinigen läßt sich die Entölung in einfachster Weise mit der Enthärtung z. B. nach dem Kalk-Sodaverfahren, indem das Kondenswasser mit dem zu enthärtendem Rohwasser zugleich in den Reaktionsapparat eingeleitet wird. Das Öl wird mit den ausgeschiedenen Kristallmassen zu Boden gerissen und im Schlamm festgehalten.

Erfolgreich ist auch das Elektrolytverfahren anwendbar, durch welches das Öl in abfiltrierbare Flockenform gebracht wird, so daß es sich restlos durch Filtration entfernen läßt.

ε) Gegenstrom-Elektroverfahren.

Bei dem Dampfkessel üben neben der aggressiven Kohlensäure auch noch durch galvanische und termoelektrische Ströme erzeugte elektro-

lytische Vorgänge zerstörende Wirkung aus. Die Bildung dieser Ströme wird durch die Verschiedenartigkeit des Bleches und durch ungleichmäßige Erhitzung unter Mitwirkung des Kesselinhaltes als Elektrolyt veranlaßt. Unter der Wirkung dieser elektromotorischen Kräfte werden die Salze gegen die Wandungen des Kessels geleitet, wo sie sich festsetzen; zugleich aber auch Metallteilchen von den Kesselwandungen losgelöst, und damit die Ursachen für die Entstehung von Anfressungen gegeben.

Als einen Schutz hiergegen kann man das Gegenstrom-Elektro-Verfahren (Elektrolytschutzverfahren) ansehen. Es besteht darin, daß man den Kessel in einen Stromkreis einschaltet, wobei die Kesselfront an die positive, die Kesselrückwand an die negative Leitung einer Gleichstromquelle angeschlossen wird. Unter dem Schutz des Stromes, der bezüglich seiner Stärke bis zu einem gewissen Grade der Beschaffenheit des Wassers anzupassen ist, setzen sich die zur Ausscheidung gelangenden Wassersalze, je nach ihrer Art, als schlammartiger Niederschlag oder als spröder, brüchiger, leicht abklopfbarer Belag am Kesselboden fest, so daß eine Beseitigung auf denkbar einfachste Weise erfolgen kann.

Erfahrungen der Praxis zufolge bewährt sich das Verfahren, selbst bei Verwendung von sehr hartem Kesselspeisewasser, und es zeigt sich dabei, daß unter Ausschaltung einer weiteren Vorbehandlung des Wassers sich die Wassersalze, die zu einem sehr erheblichen Teil aus Sulfaten bestehen, nicht als steinharte Masse, sondern in Form einer leicht abklopfbaren, spröden Schicht absetzen.

Neben den bewährten, vorstehend besprochenen Verfahren zur Enthärtung des Kesselspeisewassers, bzw. zur Verhinderung der zu starken Erhärtung des Kesselsteins, versucht man durch Zusätze verschiedenster Art zum Speisewasser die Anwendung von Enthärtungsapparaten entbehrlich zu machen, um die Betriebskosten zu verbilligen. In den meisten Fällen erweisen sich solche oft, unter Aufwand großer Reklame angepriesenen Mittel, als wirkungslos, unter Umständen sogar als schädlich. In manchen Fällen sind sie wohl brauchbar, doch muß man ihnen im allgemeinen mit Mißtrauen entgegentreten.

II. Die Wässer als Brauwässer.

A. Die Anforderungen an Brauwässer.

1. Die Erkenntnis, daß die Mineralbestandteile des Wassers eine bedeutende Rolle für das Bier und seine Eigenschaften spielen, war schon frühzeitig vorhanden. Frühzeitig auch hatte man die Beobachtung gemacht, daß Brauwässer, welche aus atmosphärischen Niederschlägen (Regen, Schnee) herrühren, aber auch Fluß- und Teichwässer, da sie

meistens von weicher Beschaffenheit sind, sich besser als harte, aus Brunnen gewonnene, eignen.

Bezeichnend ist eine Stelle in dem Buch „Beschreibung der Bierbrauerei im Königreich Bayern" aus dem Nachlaß Benno Scharls. Scharl schildert da, wie er in seinen jüngeren Jahren — er war 1741 geboren — in die Dienste einer Brauerei trat, und wie ihm dringend abgeraten wurde, mit unbehandeltem Wasser zu brauen; er aber den Warnungen zum Trotz dennoch 3 Sude machte und erleben mußte, daß sie sämtlich mißrieten. Erst als er gemäß der ihm gegebenen Hinweise das Wasser 1 Stunde lang kochte, war es möglich, ein Gebräu in der rechten Art herzustellen.

Scharl erkennt die schädliche Wirkung eines harten Wassers und rät deshalb zu einer Enthärtung auf dem Wege der Kochung mit darauffolgendem Absitzenlassen. Er hält aber auch den Weg über die Enthärtung auf dem chemischen Wege für gangbar, und empfiehlt zu dem Zweck den Zusatz von Pottasche und Stehenlassen des Wassers nach dem Zusatz bis zur Sedimentierung.

Auch Paupie[1]) ist der unterschiedliche Einfluß von hartem und weichem Wasser auf das Bier und seine Eigenschaften geläufig. Auch er hält es für erforderlich, hartes Wasser zu enthärten, wozu in erster Linie das unter Umständen bis auf eine Stunde ausgedehnte Kochen das geeignetste Verfahren ist. Zur Prüfung auf den Grad der Härte bedient er sich der Schaumbildung mit Seifenlösung.

Nach Hermbstädt[2]) ist ein Wasser, abgesehen von Klarheit, Geruch-, Geschmack- und Farblosigkeit als vorzüglich brauchbar anzusehen, wenn es beim Sieden sich nicht merklich trübt und auf Zusatz von Pottasche keine oder nur eine äußerst schwache Trübung gibt (also keine oder nur wenig Karbonathärte besitzt).

Dieselbe Anschauung findet sich bei Poppe[3]), demzufolge ein desto besseres Bier gebraut werden kann, je weicher das Wasser ist.

Daß die Härte, je nachdem sie durch schwefelsauren Kalk (Gips) oder durch kohlensauren Kalk erzeugt wird, von verschiedener Beschaffenheit ist, in ersterem Falle durch Kochen nicht beseitigt, in letzterem Falle durch Kochen beseitigt werden kann, und darum in dem einen Falle als bleibend, in dem anderen Falle als vorübergehend bezeichnet wird, ist ein weiterer Fortschritt in dem Studium der Wasserfrage, wie u. a. aus Habich[4]) zu ersehen ist. Er führt auch an, daß der kohlensaure Kalk, gleich wie kohlensaure Magnesia und Eisensalze, durch Zusatz von gebranntem Kalk oder Kalkwasser ausgefällt werden können,

[1]) Die Kunst des Bierbrauens, von Franz Andreas Paupie, 1794.
[2]) Hermbstädt, Chemische Grundsätze der Kunst Bier zu brauen, 1819.
[3]) Poppe, Die Bierbrauerei auf der höchsten Stufe der jetzigen Vollkommenheit, 1826.
[4]) Die Schule der Bierbrauerei, 1863.

ein Überkalken aber vermiedem werden muß, was durch Lackmuspapier festzustellen ist. In der von ihm beliebten humorvollen Art sagt er: „ein anderer Weg noch ist, daß man einen reinen, unverbundenen Kalk (der noch Junggeselle ist) als Hausfreund in die harten Gewässer einführt; der reißt sofort die lockerer gebundene Kohlensäure an sich und legt sich als kohlensaurer Kalk zu Boden."

Wie es allgemeine Auffassung damaliger und früherer Zeit war, und auch von Scharl und Paupie betont wird, so finden wir auch bei Habich die selbstverständliche Forderung, daß Brauwasser, wie seine Beschaffenheit auch sei, vor der Verwendung aufzukochen ist, um es zu reinigen. Das will heißen, etwa vorhandene Verunreinigungen durch organische Substanzen und Organismen auszuscheiden, bzw. zu vernichten, was namentlich dann am wirksamsten erfolgt, wenn zugleich Karbonate vorhanden sind, welche durch das Kochen ausgefällt werden, und diese Verunreinigungen beim Absetzen mit zu Boden reißen. Dadurch wird das Wasser weiter wirksam vor Fäulnis geschützt.

Wo also auch Karbonatwasser vorliegt, braucht eine schädliche Wirkung nicht gefürchtet zu werden, da das in jedem Fall vorgenommene Kochen des Brauwassers, wenn es auch nur zur Sicherung gegen Fäulniswirkungen ausgeführt wird, schon eine Enthärtung darstellt.

Balling[1]) stellt im Gegensatz zu Scharl, Paupie und Habich den Satz auf, daß das Kochen des Wassers vor dem Gebrauch meistens unnütz und unwirtschaftlich sei, und weist dabei auf die Gepflogenheiten in Bayern und England hin. Für ihn ist das reinste, d. h. nicht nur das klarste, sondern auch das weichste Wasser das beste zum Brauen. Harte Wässer sind nur bedingt zu gebrauchen. Handelt es sich um Karbonathärte, so sind die Karbonate zu beseitigen, da sie beim Maischen Phosphorsäure neutralisieren, und den Abbau von Eiweiß hindern.

Zur Beseitigung lassen sich verschiedene Verfahren anwenden. Einmal das Kochen des Wassers mit nachfolgendem ruhigen Stehenlassen zwecks Absetzens der ausgeschiedenen Karbonate, sodann die Abscheidung durch Kalkmilch, wobei verhütet werden muß, daß Kalk im Überschuß zugesetzt wird, damit nicht alkalische Reaktion und damit nachteilige Einwirkung beim Maischen entsteht. Da zur Kalkbehandlung große Wasserbehälter und Zeit gehören, ist Balling der Ansicht, daß in der Praxis sich mancherlei Schwierigkeiten ergeben dürften. Eine dritte Möglichkeit zur Karbonatabscheidung bietet die Verwendung von Salzsäure, welche den kohlensauren Kalk in Chlorkalzium verwandelt, von welchem nachteilige Einwirkungen nicht zu erwarten sind. Auch für die Zersetzung von Soda, die Balling für ebenso nachteilig hält als den kohlensauren Kalk, ist Salzsäure ein sehr geeignetes Mittel, zumal das dabei entstehende Kochsalz nachteilige Wirkungen nicht auslöst.

---

[1]) Die Bierbrauerei, 1865, Prag.

An sich ist ein Wasser, welches nicht mehr als 200 g Gesamtrückstand in 100 000 Teilen enthält, als brauchbar für die Verwendung in der Brauerei anzusehen.

2. In eingehenderer Weise wird die Wasserfrage von Moritz und Morris[1]) behandelt. Wenn man nach Gründen suchen wollte, die es erklärlich erscheinen lassen, daß in England dieser Frage frühzeitig schon besondere Beachtung geschenkt wurde, so es ist unschwer, sie in den, von den kontinentalen Verhältnissen weit abweichenden Zuständen der Wasserbeschaffenheit zu suchen. Zwei besondere Bierzentren ragen aus dem englischen Wirtschaftsbereich deutlich sichtbar hervor: London und Burton on Trent.

Die Wässer, aus denen die Londoner Brauereien Porter und Stout brauen, welche als die besten ihrer Art überhaupt gelten, sind durch hohen Gehalt an schwefelsauren und kohlensauren Alkalien gekennzeichnet. Bei einem Gesamtgehalt von 60—70 g mineralischer Bestandteile je hl entfallen auf schwefelsaures und kohlensaures Natron 30—40 g, auf Gips 8—10 g, auf Chlornatrium 10—15 g. Ganz im Gegensatz zu diesen, für dunkle, voll und rund schmeckende Biere geeigneten Wässern, stehen die Wässer, welche den Tiefbrunnen unter Burton entstammen, und für die Herstellung der weltberühmten Ales verwendet werden. Sie sind ausgesprochene Gipswässer, mit einem Gesamtrückstand von 170—180 g, und enthalten 110—120 g Gips neben erheblichen Mengen an kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia (etwa 40 g) und schwefelsaurem Natron (15 g).

Wollten die Londoner Brauereien Ale brauen, welches nur einigermaßen den Wettbewerb mit dem Burtoner, bzw. mit einem guten Ale von anderen Brauereien Englands bestehen konnte, so griffen sie zu dem Mittel, da es ihnen mit Benutzung ihres Wassers nicht gelang, die Eigenart des Ales zu treffen, Wasser von Burton in stark eingeengter Form zu beziehen. Bald kam ihnen dann, da dieser Weg ein höchst unwirtschaftlicher war, die Wissenschaft zu Hilfe, welche ihnen den Weg der Wasserverbesserung auf chemischem Wege zeigte, und sie damit der lästigen und beschwerlichen Art des Wasserbezugs aus Burton enthob.

Um das Londoner Wasser dem Burtoner anzugleichen, boten sich mehrere Möglichkeiten. Einmal konnte durch Zusatz von Chlorkalzium das schwefelsaure und kohlensaure Natron in die entsprechenden Kalksalze umgewandelt werden, sodann konnte aber auch durch Überführung des kohlensauren Natrons, durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure, in die entsprechenden schwefel- oder salzsauren Salze die Verbesserung durchgeführt werden. Außerdem waren die nötigen Mengen Gips, und auch Bittersalze, die, und zwar vor allem der Gips, einen erheblichen

[1]) Handbuch der Brauwissenschaft, 1893; Ins Deutsche übertragen von W. Windisch.

Anteil ausmachten, zuzusetzen. Die Verbesserung mußte sich auf das Einmaischwasser sowohl wie auf das Anschwänzwasser erstrecken.

Bezeichnend für die Eigenart der englischen Biere, und für die Einschätzung der Bedeutung der Mineralbestandteile des Brauwassers, ist es, daß im völligen Gegensatz zu der Auffassung, welche bei Vertretern der Brauindustrie des Kontinents bis zu jener Zeit vorherrschend war, Wässer, welche aus Ansammlungen atmosphärischer Niederschläge (Regenwasser, Teichwasser) herrühren, für nicht geeignete Brauwässer gehalten wurden, und daß man es für erforderlich erachtete, sie erst durch Zusatz entsprechender Salze für die jeweiligen Brauzwecke geeignet zu machen.

Der Mangel an Kalk und Magnesia, besonders an kohlensaurem Kalk, wird als ein erheblicher Nachteil bezeichnet. Gilt somit zwar einerseits das Fehlen von kohlensaurem Kalk bei gipsfreien Wässern als ein Anzeichen der Ungeeignetheit, so wird es andererseits für notwendig gehalten, Wässer, welche kohlensauren Kalk enthalten, wenn sie für die Herstellung von Porter und Stout Verwendung finden sollen, den an solche Wässer gestellten Anforderungen entsprechend aufzukochen, um kohlensauren Kalk teilweise wieder auszufällen. Damit bezweckte man namentlich eine Beseitigung des in dem Wasser meistens vorhandenen Eisens, welches mit dem ausfallenden Kalk gleichzeitig ausgeschieden und niedergerissen wird.

Wollten Brauereien, denen nur gipsreiches Wasser zur Verfügung stand, außer Ale auch Porter und Stout brauen, so mußten sie den Gips und die schwefelsaure Magnesia durch Zusatz von Soda oder kohlensaurem Kalium zersetzen. Das bedeutet schon einen starken Eingriff, wenn man sich vor Augen hält, daß Wässer in England vorkommen, welche bei einem Gesamtrückstand von etwa 250 g einen Gipsgehalt von 160 g besitzen.

Die Notwendigkeit der Verbesserung der jeweils als ungeeignet befundenen Wässer war das Ergebnis eingehender praktischer und durch wissenschaftliche Feststellung bestätigter Beobachtungen. Die Erkennung der Bedeutung eines hohen Gipsgehaltes für die Herstellung von Ale, namentlich von Pale-Ale, welches bekanntlich eines der am stärksten gehopften Biere darstellt, entsprang namentlich der Beobachtung im praktischen Betrieb, daß die Würzen aus gipsreichen Wässern beim Hopfenkochen einen ausgezeichneten Bruch gaben, auch die Biere ein schnelleres Klärvermögen zeigen als bei Verwendung anderer Wässer, und daß bei Verwendung gipsreicher Wässer sich besonders die Herstellung blasser Biere mit feinem Hopfenbitter ermöglichen läßt.

Sodahaltige Wässer sind dazu nicht geeignet, sie schädigen die Diastase, geben Würzen mit schlechtem Bruch, von dem sich erhebliche Teile wieder in der kochenden Würze lösen, und geben Biere von dunkler Farbe, und von rauhem, hartem Geschmack.

Den Chloriden dagegen kommen für die Herstellung dunkler Biere und milden Ales günstige Eigenschaften zu, insofern, als sie zur Erzeugung eines vollen, runden, allerdings weniger feinen Geschmacks beitragen, selbst wenn sie in Mengen bis zu 75 g im hl, wie praktische Fälle lehren, vorkommen.

Da englische Biere, welche ausnahmslos auf obergärige Art bereitet werden, in ihren Eigenschaften sich sowohl von anderen obergärigen wie ganz besonders von den untergärigen Bieren wesentlich abheben, so sind die für die dortigen Verhältnisse wertvollen Erkenntnisse und in die Praxis mit Erfolg übertragenen Auswertungen für kontinentale, bzw. für anders liegende Verhältnisse unter Umständen gar nicht, unter Umständen nur teilweise verwertbar. Wenn für Biere mit so markanten Eigenschaften im Geschmack, im Geruch, im Aussehen usw. die Bedeutung bestimmter Wassersalze ohne weiteres klar zutage liegt, so ist daraus noch nicht die Folgerung zu ziehen, daß die gleichen Beziehungen zwischen Bierqualität und Wasser auch für andere Biere Geltung haben müssen.

Zeigen die englischen Verhältnisse zwar auch ein wesentlich abweichendes Bild von den Verhältnissen anderer Länder, besonders des Kontinents, so bringen sie doch klassische Beweise dafür, daß Typenbiere auch typische Wässer verlangen, und gewähren Vergleichsmöglichkeiten, lehren auch vor allem, in welch durchgreifender Weise die englische Brauindustrie sich die Wissenschaft dienstbar gemacht hat, um durch natürliche, freie Betätigung in der Anwendung bestimmter, für passend befundener Hilfsmittel hindernde Zustände umzuformen, und an die jeweils als günstig anerkannten anzugleichen.

3. Die außerenglischen Verhältnisse, so namentlich auch die des Kontinents, ließen Biere von einer solchen scharf gezeichneten, durch Geschmacks- und Bukettstoffe reichlich charakterisierten Art nicht entstehen. Hierin darf jedenfalls wohl einer der Hauptgründe liegen, daß die Bedeutung der Mineralbestandteile des Brauwassers noch nicht so hoch eingeschätzt worden ist, wie in England. Typische Biere wurden allerdings auch in Deutschland z. B. hergestellt. Ihre Eigenart glaubte man aber, im Unterschied zu der volkstümlichen Auffassung, in Fachkreisen mehr auf die Beschaffenheit von Malz und Hopfen als auf die des Wassers zurückführen zu können.

Allgemein indes hatte eine solche Auffassung keine Geltung. Unter anderem begegnen wir dieser abweichenden Ansicht bei Seyffert[1]), welcher den Einfluß der Wassersalze aber weniger auf ihre Umsetzungen mit den Würzesalzen und Hopfenbestandteilen, als auf die Erzeugung besonders charakteristischer Malze, bzw. Malztypen zurückführen wollte. Seyffert war im Irrtum. Haupt- und Nebenwirkung verwechselte er,

[1]) Zeitschr. f. ges. Brauwesen 1907, S. 199 ff.

Die verschiedene Einwirkung auf die Extraktionsstoffe des Hopfens, die Bildung unterschiedlicher Geschmackskörper bei Verwendung verschiedenartiger Wässer, die Umsetzungen von Wassersalzen mit den Phosphaten der Würze, die verschiedene Einwirkung auf Eiweiß und Gerbstoff der Würze werden von ihm in bezug auf die Ausbildung eines bestimmten Biercharakters nicht verkannt, vielmehr in vollem Umfange gewürdigt. Somit waren seine Arbeiten nicht ohne Wert. Die Art und Bedeutung dieser Umsetzungen findet indes erst durch W i n d i s c h und seine Mitarbeiter eingehende Aufklärung.

Die Eigenart der Münchener Biere ließ einen Einfluß der hohen Karbonathärte des Müncheners Brau-Wassers, die Eigenart der Dortmunder Biere den Einfluß der hohen Gipshärte der Dortmunder Brauwässer, und die Eigenart des Pilsener Bieres den Einfluß des weichen, mineralstoffarmen Brauwassers in Pilsen wahrscheinlich machen, den Gedanken aber noch nicht reifen, daß die Wasserfrage so grundlegend mitbestimmend bei der Ausbildung des Biercharakters sei, daß bei Ausschaltung des Wassereinflusses die Erzeugung der jeweiligen typischen Eigenart mißlingen müsse, und daß zur Herstellung des entsprechenden Typus, wo sie auch erfolge, die Verwendung des jeweiligen typischen Wassers unbedingtes Erfordernis ist. Diese Auffassung von dem überragenden Einfluß des Brauwassers hat sich erst allmählich durchsetzen können, nachdem man sich der kritischen Beurteilung der die einzelnen Typen kennzeichnenden Faktoren in viel eingehenderer Weise wie früher gewidmet hat.

Dieser Erkenntnis entsprang denn auch die in England schon Jahrzehnte vorher erkannte und befolgte Notwendigkeit, das Brauwasser, sofern es für die Herstellung eines bestimmten Bieres nicht für geeignet befunden wurde, in angemessener Weise aufzubereiten bzw. zu verbessern, was indes seitens der Gesetzgebung in Deutschland bedauerlicherweise nur erst in sehr begrenztem Umfange zugelassen worden ist.

Der bezüglich der Wasserfrage seitens der Gesetzgebung eingenommene Standpunkt läßt insofern ein Messen mit zweierlei Maß erkennen, als der Aufbereitung von Trinkwasser in der Verwendung von Aufbereitungsmitteln noch anderer Art als der für die Bierherstellung zugelassenen keine Hemmnisse bereitet werden. Der Brauindustrie einen weiteren Spielraum in dieser Frage einzuräumen, sollte sich nicht durch Festhalten an den für den Begriff „Reinheitsgebot" aufgestellten Richtlinien verbieten lassen, sondern im Hinblick auf die, durch die nach verschiedenen Richtungen hin durchführbare Aufbereitung von Brauwässern zu erzielende Veredlung des Bieres, weitgehendes Entgegenkommen der Staatsfürsorge erwarten lassen.

B. Keilsche Statistik.

Je nach dem Ursprung führen die Wässer mehr oder weniger Mineralbestandteile mit sich. Ein ziemlich umfassendes Bild von der Zusammensetzung gewähren die seit Jahrzehnten durch das analytische Laboratorium der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin ausgeführten Untersuchungen von Wässern auf ihre Geeignetheit zu Brauzwecken. So lehren die Untersuchungsergebnisse von mehreren tausend Proben welche in den Jahren 1910—1913 der Anstalt zugingen, daß der Gehalt an Mineralbestandteilen zu 85% aller Proben zwischen 10 und 100 g im hl, und der größte Teil davon wieder zwischen 10 und 50 g betrug.

Nach Keil[1]) stellte sich die Gruppierung der Wässer, geordnet nach dem Mineralstoffgehalt, wie folgt:

Im hl waren enthalten

weniger als 10 g	bei	6%	der Proben
10 — 50 g	„	56%	„ „
50 —100 g	„	29%	„ „
100—200 g	„	6%	„ „
über 200 g	„	3%	„ „

Das Verhältnis zwischen dem Gehalt an kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk gibt, wegen der grundverschiedenen Bedeutung der beiden Salze für die Verwendbarkeit zu Brauzwecken, und wegen ihres überragenden Anteils an der Zusammensetzung die geeignetste Grundlage zur Aufstellung von Brauwassertypen und ist gewissermaßen der Angelpunkt, um welchen sich diese Wässer gruppenweise gliedern lassen. So kann man zu folgender Gruppeneinteilung gelangen:

Ausgesprochene Sulfatwässer.

Sie zeigen ein Verhältnis von Schwefelsäure zu Kohlensäure wie 1 : 0,5 und darunter.

Weniger ausgesprochene Sulfatwässer.

Sie zeigen ein Verhältnis von Schwefelsäure zu Kohlensäure wie 1 : 0,5 — 1.

Weniger ausgesprochene Karbonatwässer.

Sie zeigen ein Verhältnis von Schwefelsäure zu Kohlensäure wie 1 : 1 — 2.

Ausgesprochene Karbonatwässer.

Sie zeigen ein Verhältnis von Schwefelsäure zu Kohlensäure wie 1 : 2 und darüber.

Eine letzte Gruppe bilden die weichen Wässer mit einem Gehalt an Mineralbestandteilen von weniger als 10 g.

In der Hauptsache sind es Karbonate und Sulfate vom Kalk, aus

[1]) Jahrbücher der V. L. B. 1910—13.

denen sich die Mineralbestandteile zusammensetzen. Hiergegen treten alle anderen Salze in weitem Abstand zurück.

Bei etwa 12% der Wässer findet sich kein bzw. nur ein ganz geringer Gehalt an Gips, anderseits kommen nur wenig Wässer vor, bei denen der Gipsgehalt über 50 g hinausgeht; darunter finden sich allerdings Wässer mit einem Gipsgehalt bis zu 178 g, deren Verwendung indes nicht in Frage kommt.

Besonders groß ist der Prozentsatz an Wässern mit relativ hohem Gehalt an kohlensaurem Kalk. Sie stellen fast die Hälfte aller untersuchten Wässer dar. Abweichend von dem Vorkommen sehr harter gipsreicher Wässer finden sich Wässer von derart hohem Gehalt an kohlensaurem Kalk nicht.

Eine erhebliche Anzahl von Wässern enthält neben kohlensaurem Kalk auch kohlensaure Magnesia, deren Höchstbetrag bei einzelnen zwischen 20 und 46 g liegt.

Der Prozentsatz an Wässern, welche schwefelsaure Magnesia (Bittersalz) enthalten, ist gering. In den verschiedenen Jahren sind es 1—4% der untersuchten Wässer. Von ihnen enthält eines 17 g, ein anderes 25 g und ein drittes sogar 134 g schwefelsaure Magnesia.

Soda haltig sind in den einzelnen Jahren 1—2,7% der Wässer. Bei 4 Proben erreicht der Gehalt an Soda Höchstwerte zwischen 10 und 49 g im hl.

Etwa 10% der Wässer besitzen einen Chlorgehalt von mehr als 10 g im hl; der Höchstgehalt stellt sich bei einem Wasser auf 359 g.

Salpetersaure Salze finden sich bei den meisten Wässern. In einzelnen Fällen sind sie sehr erheblich, und betragen bei 4 der untersuchten Proben zwischen 14 und 63 g als Salpetersäure (N_2O_5) berechnet.

Salpetrige Säure ist nur selten vorhanden und findet sich nur in etwa 1% der Proben.

Ammoniak ist ebenfalls nicht öfter vertreten.

Das Vorkommen von Eisen wird in sehr vielen Fällen festgestellt. Im Jahre 1912 waren es 53% der untersuchten Wässer, welche Eisen führten.

Art und Menge der Mineralstoffe — wie auch der organischen Bestandteile — ein und desselben Wassers unterliegen im Laufe der Zeit Veränderungen, welche durch verschiedene Ursachen veranlaßt sein können. Ausgiebige atmosphärische Niederschläge können einesteils durch die reichlichen Zuflüsse eine Verringerung, andernteils durch Lösen von Mineralstoffen aus dem Boden Vermehrung der Mineralstoffe herbeiführen. Trockenperioden können den Wasserstand von Bächen und Flüssen erniedrigen und ein Ansteigen der Mineralstoffe mit sich bringen; Schneeschmelze hinwiederum kann zu erheblicher Verminderung Veranlassung geben. Wassergänge in der Erde können abgegraben werden, oder andere Richtung nehmen, bzw. durch andere Schichten hindurchgehen und

damit zu einer Änderung des Mineralstoffgehaltes führen. Als ein Beispiel für den Einfluß solcher Einwirkungen auf die Zusammensetzung kann auf das Brunnenwasser der V. L. B. hingewiesen werden.

	1902	1917	1926
Gesamtrückstand	52 g im hl	96 g im hl	118 g im hl
Kalk	17 g „	28 g „	32 g „
Magnesia	2,5 g „	4 g „	5 g „
Kohlensäure	6,6 g „	7,4 g „	8,8 g „
Schwefelsäure	15,1 g „	33,3 g „	41,7 g „
Chlor	4,2 g „	6 g „	9,7 g „

C. Brauwassertypen.

Typische Sulfatwässer mit hoher vorübergehender, und noch höherer bleibender Härte, denen als die berühmtesten Vertreter die Dortmunder und die Burtoner Brauwässer angehören, finden sich vielfach auch an anderen Stellen; so unter anderem in einem ziemlich abgeschlossenem Gebiet Mitteldeutschlands und auch im Nordosten, und werden mit gleich günstigem Erfolg zur Herstellung ausgezeichneter kerniger und edel schmeckender Biere benutzt. Unter anderem verwenden 2 Groß-Brauereien solche Wässer, deren Rückstand sich um 100 g bewegt. Eigentümlich ist diesen Wässern dasselbe Verhältnis zwischen Schwefel- und Kohlensäure (1 : 0,25—0,6) und dasselbe Verhältnis von Schwefelsäure zu (Kalk + Magnesia) (1 : 0,9 — 1,5), was sie den Dortmunder und Burtoner Wässern gleichstellt. Bemerkenswert ist ferner der Umstand, daß diese Wässer, ohne daß sie einem Enthärtungsverfahren unterworfen werden, in jenen Brauereien Verwendung finden.

Sulfatwässer, wenn auch weniger ausgeprägten Charakters, sind auch Oder- und Weserwässer.

Typische Karbonatwässer sind besonders durch die Münchener Brauwässer, Brunnen- sowohl wie Leitungswässer, vertreten. Auch die Brauwässer der führenden Brauereien Wiens, sowie die Brauwässer der Budapester Steinbrucher Brauereien reihen sich in diese Gruppe ein. Aber auch die Brunnenwässer der Berliner Brauereien zählen zum großen Teil hierzu, wenn sie auch nicht in so ausgesprochenem Grade Karbonatcharakter tragen wie die vorgenannten.

Chloridreiche Brauwässer liefern namentlich die durch Zuflüsse von Salinen und Salzbergwerken gespeisten Flußwässer, wie z. B. Elbe, Weser, die mit dem Meer in Verbindung befindlichen Brunnen und andere.

Die weichen Wässer nehmen ihren Ursprung teils aus Regen und Schneeschmelze, und sammeln sich in Seen und Staubecken. Teils entstammen sie auch, vielleicht zum noch größeren Teil, dem Quell-

wasser aus Urgesteinen. Sie sind es besonders, welche den Brauereien in Böhmen für Brauzwecke zur Verfügung stehen.

Dortmunder Brauwässer (aus Brunnen)[1])

	g im hl
Gesamtrückstand	67 —111
Kalk	20 — 37
Magnesia	0,2— 4
Kohlensäure	9 — 13
Schwefelsäure	17 — 25
Chlor	5 — 12
Verhältnis von Schwefelsäure zu : (Kalk + Magnesia)	1 : 1,1 —1,6
Verhältnis von Schwefelsäure zu Kohlensäure	1 : 0,36—0,5

Dortmunder Leitungswasser (Ruhrwasser) [1]) [2])

Gesamtrückstand	15,3
Kalk	3,63
Magnesia	1,2
Kohlensäure	1,9
Schwefelsäure	1,44
Chlor	1,27
Verhältnis von Schwefelsäure zu : (Kalk + Magnesia)	1 : 3,3
Verhältnis von Schwefelsäure zu Kohlensäure	1 : 1,3

Münchener Brauwässer (aus Brunnen [3])

Gesamtrückstand	28—112
Kalk	16— 38
Magnesia	4— 20
Kohlensäure	17— 35
Schwefelsäure	0— 10
Chlor	— 13
Verhältnis von Schwefelsäure zu : (Kalk + Magnesia) in verschiedenen Fällen zwischen	1 : — 25
in anderen Fällen zwischen	1 : 4,5— 12
Verhältnis von Schwefelsäure zu Kohlensäure	1 : 5 — 25

[1]) Windisch, Das chem. Laboratorium des Brauers, 5. Auflage.
[2]) Zum Teil von Dortmunder Brauereien benutzt, ist aber früher wenig oder gar nicht verwendet worden.
[3]) Windisch, Das chem. Laboratorium des Brauers, 3. Auflage.

Münchener Leitungswasser[1]):	g im hl
Gesamtrückstand	28,4
Kalk	10,6
Magnesia	3,0
Kohlensäure	11,5
Schwefelsäure	0,75
Chlor	0,16
Verhältnis zu Schwefelsäure zu : (Kalk + Magnesia)	1 : 18
Verhältnis von Schwefelsäure zu Kohlensäure	1 : 15

Berliner Brauwässer (aus Brunnen)[1]):	
Gesamtrückstand	30 — 58
Kalk	11 — 20
Magnesia	1 —3,5
Kohlensäure	7 — 13
Schwefelsäure	2 — 15
Chlor	1,5— 4
Verhältnis von Schwefelsäure zu : (Kalk + Magnesia)	1 : 2,5
Verhältnis von Schwefelsäure zu Kohlensäure	1 : 0,7—4,5

Berliner Leitungswasser[2]):	
Gesamtrückstand	29— 33
Kalk	10— 13
Magnesia	0,4— 1
Kohlensäure	7,6— 8
Schwefelsäure	3,4—3,7
Chlor	3,4
Verhältnis von Schwefelsäure zu : (Kalk + Magnesia)	1 : 3,4
Verhältnis von Schwefelsäure zu Kohlensäure	1 : 2,2

Pilsener Brauwässer (Bürgerliches Brauhaus)[3]): (Brauwasser aus Brunnen bzw. aus der Radbuza)	
Gesamtrückstand	9 —18
Kalk	1,5—4
Magnesia	1 —2,5
Natron	0,7
Schwefelsäure	0,5—3
Chlor	0,5

[1]) Windisch, Das chem. Laboratorium des Brauers, 5. Auflage.
[2]) Nach eigenen Untersuchungen.
[3]) Nach Thausing, Malzbereitung und Bierfabrikation, 6. Auflage.

Brauwasser (Flußwasser aus der Angel):	g im hl
Gesamtrückstand	5
Kalk	1
Magnesia	0,4
Kohlensäure	1
Schwefelsäure	0,4

Burtoner Wasser[1]):	
Gesamtrückstand	92—179
Kalk	23— 51
Magnesia	1— 14
Natron bzw. Kali	5— 10
Chlor	3— 8
Kohlensäure	6— 30
Schwefelsäure	30— 74
Verhältnis von Schwefelsäure zu: (Kalk + Magnesia bzw. Kali + Natron)	1 : 1,0—1,3
Verhältnis von Schwefelsäure zu Kohlensäure	1 : 0,4

Londoner Wasser aus Tiefbrunnen[2]):	
Gesamtrückstand	62
Kalk	4
Magnesia	2
Natron	24
Chlor	7
Kohlensäure	10
Schwefelsäure	13
(sämtliche Schwefelsäure an Natrium gebunden.)	
Kohlensaures Natrium	11
Kohlensaure Kalk	7
Kohlensaure Magnesia	5
Chlornatrium	12

D. Flußwässer.

Rheinwasser (bei Koblenz)[3]):	
Gesamtrückstand	28,6
Kalk	9
Magnesia	2,6

[1]) Moritz und Morris, Handbuch der Brauwissenschaft, S. 3 und Thausing, 6. Auflage.
[2]) Desgl., S. 6; desgl. Thausing.
[3]) Nach mir zugänglich gemachten Analysen.

	g im hl
Kohlensäure	7
Schwefelsäure	3,6
Chlor	2,1
Verhältnis von Schwefelsäure zu (Kalk + Magnesia)	1 : 3,2
Verhältnis von Schwefelsäure zu Kohlensäure	1 : 1,9

Weserwasser, unterer Lauf[1]).

Gesamtrückstand	83,0
Kalk	6,8
Magnesia	3,8
Natron	22,0
Kohlensäure	8,0
Schwefelsäure	14,5
Chlor	25,1
Verhältnis von Schwefelsäure zu (Kalk + Magnesia + Natron)	1 : 2,2
Verhältnis von Schwefelsäure zu Kohlensäure	1 : 0,55

Elbwasser (bei Magdeburg)[2]) [3]) [4]):

Der Jahresdurchschnitt der Jahre 1912—22 betrug:

Gesamtrückstand	29 —59
Kalk	5,5 — 7,7
Magnesia	1,7 — 3
Kohlensäure	3,76
Schwefelsäure	4,2 — 7
Chlor	7 —20

[1]) Nach mir zugänglich gemachten Analysen.
[2]) Dr. Wendel, Zeitschrift f. angew. Chemie, 1922, Nr. 37.
[3]) Dammer-Peters, Chemische Technologie, 1925.
Oberhalb Magdeburg . . . . . Gesamtrückstand 35—120
Oberhalb Dresden . . . . . „ 11— 25
[4]) Die Schwankungen der Monatsdurchschnittzahlen sind in den einzelnen Jahren sehr erheblich. Im Jahre 1921 betrug z. B.:

Elbwasser 1921	Ges.-R:	Kalk:	Mgn:	Kohlens:	Schwefels:	Chlor:
Januar .	32 g	5,7 g	2,2 g	3,3 g	5,2 g	9 g (Dr. Wendel)
Oktober .	93 g	9,8 g	5 g	4,6 g	9 g	35,5 g
1892						
März . .	75 g					27 g (Nach Win-
September	197 g					76 g disch, 5. Aufl.)

	g im hl
Verhältnis von Schwefelsäure zu (Kalk + Magnesia)	1 : 1,5 —1,8
Verhältnis von Schwefelsäure zu Kohlensäure	1 : 0,53—0,65
Verhältnis von Gesamtrückstand zu Chlor	100 : 26—37,5

Oderwasser[1])[2]):

Gesamtrückstand	21
Kalk	6
Magnesia	1,5
Kohlensäure	4
Schwefelsäure	3,5
Chlor	4

Verhältnis von Schwefelsäure zu (Kalk + Magnesia)	1 : 2
Verhältnis von Schwefelsäure zu Kohlensäure	1 : 1,1

Donauwasser, entnommen in der Nähe von Wien[3]):

Gesamtrückstand	14 —20
Kalk	5 — 7
Magnesia	1 — 2
Kohlensäure	5 — 7

Die Zusammensetzung des Elbwassers bei Magdeburg ist infolge des salzreichen Zuflusses durch die Saale und der noch nicht erfolgten völligen Durchmischung eine ungleiche. Linksseitig ist der Salzgehalt höher als rechtsseitig. Der nach und nach eintretende Ausgleich offenbart sich vollständig im Elbwasser bei Hamburg, welches nun zu beiden Seiten gleichen Chlorgehalt aufweist, der jetzt aber höher ist.

In Jahresdurchschnitten 1916—21:

	Kali	Natron	Chlor
Magdeburg	0,9—1,5 g	7,3—14,5 g	8,3—20 g
Hamburg	0,9—1,5 g	9,5—16 g	14 —24 g

[1]) Nach mir zugänglich gemachter Analyse.
[2]) Nach Dammer-Peters, Chemische Technologie, 1925.
Oder im ganzen Stromlauf. . . . . Gesamtrückstand 17—28
[3]) Thausing, Malzbereitung und Bierfabrikation, 6. Auflage.

	g im hl
Schwefelsäure	1 — 1,5
Chlor	0,1—0,35
Verhältnis von Schwefelsäure zu (Kalk + Magnesia)	1 : 6—7
Verhältnis von Schwefelsäure zu Kohlensäure	1 : 5—6

E. Die Bedeutung der Wassersalze.

1. Karbonate.

Zu den Bestandteilen, welche schon frühzeitig die Aufmerksamkeit der Brauer auf sich lenkten, zählte in erster Linie der kohlensaure Kalk, welcher das Wasser hart macht. Die Beobachtung, daß hartes Wasser zum Brauen wenig geeignet ist, und daß durch Kochen die Härte beseitigt werden kann, war für die auf Qualität hinarbeitenden alten Brauer ein leitender Gesichtspunkt mit, um das Wasser vor dem Brauen aufzukochen. Wenn sehr früh schon ein solcher Zusammenhang zwischen Brauwasser und Qualität, und zwar zu Ungunsten der Verwendung von Karbonatwasser erkannt wurde, so darf man dafür eine Erklärung wohl in dem Umstand finden, daß früher die Biere wesentlich stärker gehopft wurden, was bekanntlich der Bildung unangenehmer, rauhbitterer Geschmacksstoffe wesentlich Vorschub leistet. Und bekanntlich gibt es in Deutschland reichlich viel solcher und namentlich auch ausgesprochener Karbonatwässer mit hohem Karbonatgehalt.

Nicht für alle Zwecke sind die Karbonate ungeeignete Bestandteile. Nachteilige Wirkung haben sie z. B. im Weichwasser nicht, eher eine günstige, da sie imstande sind, Teile von Gerb- und Bitterstoffen zu lösen und damit harte und rauhe Geschmacksstoffe der Spelze zu entziehen.

Da die Karbonate den Säuregehalt der Würze herabsetzen, schaffen sie ein weniger günstiges bzw. ungünstiges Klima für die Arbeit der Diastase und Peptase, was sich in hemmenden Wirkungen auslösen muß. Die Angaben der Literatur bestätigen das aber nicht immer, wenigstens nicht, soweit es sich um Diastase handelt, und speziell um den Einfluß von Kalziumkarbonat auf die Maltosebildung. Während einige, z. B. Miskowsky, eine Hemmung feststellen, finden andere (Pankrath) eine nachteilige Wirkung auf die Zuckerbildung nicht[1]).

Wie die praktischen Erfahrungen lehren, hindert Kalziumkarbonat die Herstellung von Würzen mit hohem Maltosegehalt nicht, sofern nur geeignete diastasereiche Malze verwendet, und passende Verzuckerungstemperaturen angewendet werden. Allerdings ist es für die Erreichung hoher Vergärung weniger günstig, da trotz etwa vorhandenen hohen Maltosegehaltes die Hefe wegen ihrer Neigung zu stärkerer Bruchbildung zum vorzeitigen Absitzen kommt, und damit viel Maltose unvergoren läßt.

[1]) Nähere Angaben im Kapitel „Stärkeabbau".

Über den Einfluß der Mineralbestandteile im Wasser auf die Ausbeute liegen viele Mitteilungen in der Literatur vor. Unter anderen haben sich früh schon Matthews, Forster, Lott und Thausing damit beschäftigt.

Um nur einige Arbeiten anzuführen, sei z. B. auf Heimann[1]) hingewiesen, welcher fand, daß die Ausbeute

bei Verwendung von	Kalzium-Karbonatw.	um	0,9—1,1%	niedriger
„ „	„ Magnesium-	„ „	desgl.	
„ „	„ Gipswasser	„	0,3—0,4%	höher
„ „	„ Kalzium-Karb.-Gips.	„	0,4—0,6%	niedriger
„ „	„ Magnes.-	„ „ „	0,4%	niedriger

war als bei Verwendung von destilliertem Wasser. Die Wässer wurden in der Weise bereitet, daß von den einzelnen Salzen je ½ ihres Molekulargewichts in Gramm im Hektoliter zugesetzt wurden. An Kalziumkarbonat waren im Hektoliter somit 50 g, an Magnesiumkarbonat 42 g, an Gips 86 g vorhanden. Es handelte sich also um sehr karbonat- und sehr sulfatreiche Wässer.

Heimann fand auch, daß die Salze auf die Zeit der Abläuterung einen unterschiedlichen Einfluß haben. Die Würzen aus Sulfat-Wasser filtrieren am schnellsten. Die Würzen aus Kalziumkarbonat-Wässern, um wenig schneller als die aus destilliertem Wasser, erheblich schneller aber wie die aus Magnesiumkarbonatwässern, während ein Gipszusatz zu letzteren einen beschleunigenden Einfluß auf die Abläuterung ausübt.

Zu ähnlichen Ergebnissen kam Harder[2]) bei Enthärtungsversuchen. Er fand mit der Verminderung der Karbonathärte von 18 auf 5 eine Ausbeutesteigerung um 0,9%.

Pankrath[3]) verglich ein ausgesprochenes Karbonatwasser mit einem ausgesprochenen Sulfatwasser, welches zugleich sehr chloridreich war.

Letzteres hatte einen	Gesamtrückstand von	134	g	im	hl
	Gips	64	g	„	„
	Kohlensauren Kalk	6	g	„	„
	Kohlensaure Magnesia	7	g	„	„
	Chlornatrium	48	g	„	„
Karbonatwasser einen	Gesamtrückstand von	47	g	„	„
	Gips	2,5	g	„	„
	Kohlensauren Kalk	34	g	„	„
	Kohlensaure Magnesia	2	g	„	„
	Kochsalz	4	g	„	„

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1913, S. 424.
[2]) Desgl., S. 332.
[3]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen, 1906, S. 680 ff.

Bei Laboratoriumsversuchen mit Schrot, hergestellt mit Seckmühle 25', erhöhten sich die Ausbeuten bei Verwendung des Sulfatwassers um 1,7 bzw. 1,6%, bei Pilsener bzw. bei Münchener Malz gegenüber der Ausbeute mit destilliertem Wasser. Bei Einstellung der Mühle auf 50' betrug der Unterschied in der Ausbeute 2%. Wurde das Schrot in Mehl (39 bzw. 41%), in Grieß (33 bzw. 42%), in Spelzen (27 bzw. 17%) zerlegt, so war die Mehrausbeute beim Mehl um 1,5 bzw. 1,6%, beim Grieß um 1,0 bzw. 0,5% beim Pilsener bzw. Münchener Malz höher.

Bei Verwendung des Karbonatwassers blieb die Ausbeute um 0,18% (Schrot, Seckmühle 25') und um 0,67% beim Feinmehl gegenüber den Ausbeuten unter Verwendung von destilliertem Wasser zurück. Die Einzelsortierungen ergaben beim Mehl (18%) eine Minderausbeute von 0,18%, beim Grieß (44%) eine Minderausbeute von 0,50% und bei Spelzen (38%) eine Minderausbeute von 1,63%. Grieß und Spelzen wurden auch wieder zur Erzielung eines gleichen Feinheitsgrades fein gemahlen. Auch hier ist es wieder bemerkenswert, daß der Unterschied in den Ausbeuten zwischen Karbonatwasser und destilliertem Wasser mit der Vergrößerung des Schrotes zunimmt.

Feststellungen im praktischen Betrieb deckten sich generell mit den Ergebnissen der Laboratoriumsversuche, unterschieden sich aber insofern etwas von ihnen, als die Ausbeuteunterschiede zwischen Sulfat- und Karbonatwässern im allgemeinen geringer waren, und normalerweise nur Teile von 1% betrugen.

Entsprechend der weniger stark eiweißspaltenden Wirkung der alkalischen Salze verlangsamt das Kalziumkarbonat den Eiweißabbau, indem nicht nur weniger Eiweiß in Lösung gebracht, sondern auch relativ mehr der hochmolekularen Stufen erzeugt wird.

Mit den organischen und anorganischen Salzen des Malzes setzt es sich unter Ausscheidung von phosphorsaurem Kalk, Minderung des ph's, der Titrationssäure und der Pufferung um. Es verlangsamt evtl. die Läuterungsgeschwindigkeit, beeinträchtigt auch evtl. die Bruchbildung beim Hopfenkochen. Dahingegen ist es der Erzeugung lichter, goldklarer Würze- und Bierfarbe hinderlich, hinwiederum kräftiger Schaumbildung und -haltung förderlich. Infolge seiner alkalischen Natur wirkt es auf die Lösung und Dispergierung der Gerb- und Bitterstoffe von Malz und Hopfen fördernd ein, geht mit ihnen lösliche Kalkverbindungen ein, welche, sofern sie in Lösung verbleiben, geschmacks- beeinflussende Faktoren von mehr oder minder erheblicher Bedeutung darstellen, und damit der Bildung charakteristischer Eigenarten eines Bieres ihren Stempel aufdrücken, je nachdem die Höhe der Hopfengabe gewählt, und die Kochzeit bemessen wird.

Auch auf Hefe und Gärung ist das Karbonat von erheblichem Einfluß. Es zwingt die Hefe zu reichlicher und frühzeitiger Flockung, legt damit die maltatische Spaltkraft früh lahm und ist der Erzeugung eines hohen Vergärungsgrades auf dem Bottich sowohl wie einer kräftigen

Nachgärung auf dem Lagerfaß hinderlich. Den Einfluß auf die Flockenbildung bemerkt man auch beim Wässern der Hefe.

Die dem kohlensauren Kalk zukommenden nachteiligen Einwirkungen haben für die kohlensaure Magnesia mindestens die gleiche, wenn nicht noch erhöhte Geltung, da die Magnesiasalze nur z. Teil ausgeschieden, zum anderen Teil in Würze und Bier in Lösung behalten werden. Bemerkenswert ist besonders auch die schlechte Läuterung, die Beeinträchtigung des Bruchs, bei erheblichem Gehalt sogar das Ausbleiben des Bruches beim Hopfenkochen, die stärkere Zufärbung und die Geschmacksbeeinträchtigung.

All diese ungünstigen Momente kommen indes in noch schärferer Form zum Ausdruck, wenn Soda im Brauwasser vorhanden ist, welche den Stärke- und Eiweißabbau noch schwerer schädigt, Läuterung und Bruchbildung noch weitaus mehr behindert, Würze und Bier eventuell rot färbt, und für die Hefe ein Klima schafft, in welchem sie nur mühsam zu gären und sich gegen Fremdkeime zu schützen vermag, die nicht nur in der geschwächten Hefe, sondern auch in dem für sie durch die Verminderung des Säuregehaltes günstig gewordenen Klima zusagendere Entwicklungsbedingungen finden.

2. Sulfate.

Im Unterchied zu den Karbonaten gehören die Sulfate, vielleicht das Magnesiumsulfat ausgenommen, zu den Bestandteilen des Wassers, welche mehr einen günstigen als einen ungünstigen Einfluß ausüben. In erster Linie gilt das von dem Kalziumsulfat.

Will man von einer nachteiligen Einwirkung sprechen, so kann es höchstens der Fall sein, wenn es in übergroßen Mengen vorkommt, wo es dann z. B. die Wasseraufnahme in der Weiche etwas verzögert, und die Gleichmäßigkeit in der Keimung etwas beeinträchtigt. Infolge seiner Eigenschaften als saures Salz fördert es den Eiweiß- und Stärkeabbau, liefert Würzen von höherem Stickstoffgehalt und infolge der Umsetzungen mit dem sekundären Kaliumphosphat unter Bildung von primärem Kaliumphosphat und Ausfällung von Kalziumphosphat Würzen von höherem ph, schnellerer Läuterungsfähigkeit, erhöht die Ausbeute[1]), wirkt günstig auf den Bruch im Hopfenkessel, und auf die

[1]) Den Einfluß des Gipses auf die Ausbeute studierten Windisch und Hasse. Sie benutzten 2 natürliche Sulfatwässer. Das eine mit einem Gesamtrückstand von 52 g, das andere (Dortmund) mit einem Gesamtrückstand von 111 g. Sie fanden, gegenüber einer Ausbeute unter Verwendung von destilliertem Wasser, eine Mehrausbeute von 0,6% bei dem Sulfatwasser mit 52 g Gesamtrückstand, und eine Mehrausbeute von 0,9—1,8 g bei dem Sulfatwasser mit 111 g Gesamtrückstand, und daß die Mehrausbeuten konform dem höheren Gehalt an Mineralstoffen der entsprechenden Wässer gehen.

Wären keine Umsetzungen zwischen Würze- und Wassersalzen vorhanden, so hätten die Ausbeuten bei dem Sulfatwasser I (52 g) nicht 0,6%, sondern

Trubabsetzung. Aber in bezug auf die Maltosebildung gehen die Auffassungen, so wie sie sich auf Versuche stützend in der Literatur finden, gleich wie beim Kalziumkarbonat auseinander. Moritz und Morris, Lott schreiben dem Gips keinen Einfluß zu; Windisch und Boden, Pankrath stellten eine nachteilige Wirkung fest; Thausing, Miskowsky kommen zu dem Ergebnis, daß Gips die Maltosebildung fördert.

Der Gips ermöglicht die Herstellung lichtfarbiger Würzen und Biere, hat aber nicht den so günstigen Einfluß auf Schaumbildung und -haltigkeit wie das Kalziumkarbonat. Da von dem Gips ein erheblicher Teil an der Umsetzung mit den Malzsalzen nicht beteiligt ist, und somit in Lösung verbleibt, bildet er einen wertvollen Bestandteil der Nährstoffe für die Hefe und trägt damit zur Bildung lebhaft wachsender, sich stark vermehrender und kräftig gärender Hefe bei, welche weitgehenden Schutz gegen Entartung und starke Abwehrkraft gegen Fremdkeime besitzt.

Wie die Erfahrung lehrt, findet die Herstellung hoch vergorener, fein, aber dabei kräftig und herzhaft schmeckender, sowohl schwach wie stark gehopfter (aber mit anderem Einschlag als Pilsener) Biere eine wertvolle Stütze in dem Kalziumsulfat. Daß die mit Sulfatwasser hergestellten Biere ganz beonders zu hoher Vergärung gebracht werden können, und auch in Wirklichkeit gebracht werden, beweist, daß die dem Kalziumsulfat teilweise zugeschriebenen hemmenden Wirkungen auf die Maltosebildung in der Praxis vollständig aufgehoben werden. Das lehrt namentlich ein Blick auf die feinen Pale-Ales und die Dortmunder Biere, und wird ersichtlich aus dem hohen Ruf, den eine Reihe von Bieren anderer Brauereien im weiten Umkreis ihrer Betriebsstätten genießt, welche ebenfalls Sulfatwässer verwenden. Besonders zum Ausgleich der nachteiligen Wirkungen des Kalziumkarbonats hat sich das Kalziumsulfat bewährt, wenn es im Verhältnis zum Karbonat im Überschuß vorhanden ist, und wenn Hopfengaben und -kochzeiten in richtiger Weise den Verhältnissen angepaßt werden.

Den natürlichen Sulfatwässern gleich kann auch mit Kalziumsulfat (Gips) versetztes Wasser von derselben günstigen Einwirkung auf die Zusammensetzung von Würze und Bier und auf die Herstellung von Bieren bestimmter, kennzeichnender Eigenart werden.

Die Auffassung über den Wert des Kalziumsulfates für die günstige

---

0,9%, beim Sulfatwasser II (111 g) nicht 0,9—1,8% (im Mittel 1,3%), sondern im Mittel 2% höher sein müssen als die bei Verwendung von destilliertem Wasser. Die Unterschiede werden damit erklärt, daß Ausfällungswirkungen zwischen Wasser- und Würzesalzen neben anderen Wirkungen einherlaufen, daß es sich einmal um den Zuwachs durch die aus dem Wasser herrührenden, aber nicht ausgefällten Wassersalze, sodann aber auch um erhöhteren Stärke- bzw. Eiweißabbau infolge durch Gips hervorgerufener energischerer Enzymtätigkeit handele. (Wochenschrift f. Brauerei, 1902, S. 339.)

Geschmacksbeeinflussung des Bieres ist allerdings strittig. Will man versuchen, eine Erklärung dafür zu finden, so wird man sich darüber erst eine Vorstellung machen müssen, von welchen Gesichtspunkten aus eine Beurteilung der Qualität zu erfolgen hat. Stellt man sich auf den Standpunkt, daß im höchsten Grad der Reinheit, der in einem Zuge verlaufenden Gleichmäßigkeit und Glätte, ohne heraustretende Geschmackswellen, das Ideal eines Bieres zu sehen ist, so wird die Beurteilung anders ausfallen müssen, als wenn man den Standpunkt einnimmt, daß die Hauptforderung zwar auch in der Harmonie der Geschmackskörper, sowohl beim Antrunk wie beim Ausklang, liegen muß, daß aber die Geschmackskörper neben der angenehmen, für die Zunge gefälligen Empfindung vor allem herzhafte, kernige Eindrücke hinterlassen sollen.

Im ersteren Falle könnte man sagen, laufen die Geschmacksempfindungen in gleicher Richtung, sind aber nur von schwach ausgeprägter Natur, und üben auf die Geschmacksnerven keinen so tiefen und anhaltenden Reiz aus. Im letzteren Falle wirken die Geschmackskörper teils in gleicher, ähnlicher, oder stark unterschiedlicher Richtung zusammen.

In ersterem Falle werden z. B. Biere, bei deren Herstellung Malze aus edelsten Gersten verwendet, die herb-bitteren Spelzengeschmacksstoffe durch gesondertes, spätes Hinzumaischen der Spelzen nur schwach ausgezogen, die Hopfenbitterstoffe infolge Verwendung ganz weicher Wässer nur in Form von freien Säuren bzw. der Alkalisalze in Lösung gebracht, und die Gerbstoffe weitgehend durch Eiweiß ausgefällt sind, als die edelsten anzusehen sein. Sie trinken sich glatt, angenehm und zart, fließen schnell über die Zunge, und sind von reinstem, aber schnell abklingendem Geschmack. Nur wenn reichlich gehopft wird, klingen sie lange und zwar in reinem hopfenbitterem Geschmack nach. Dieses Mittel läßt sich aber nicht immer als Ausgleich anwenden, ja vielleicht in der Mehrzahl der Fälle nicht, sondern nur in einzelnen Fällen, da die stark gehopften Biere sich eben nur in bestimmten Kreisen einer Wertschätzung erfreuen und begehrt werden.

Diejenigen indes, welche von einem Bier mehr verlangen als nur reine ruhige Geschmackslinien, vermissen Herzhaftigkeit, Kernigkeit und Andauer im Geschmack, ohne gerade einen ausgesprochenen Hopfenbittergeschmack zu verlangen. Wohl verlangen sie eine völlige Harmonie in den Geschmackstönen, doch soll der Geschmacksreiz schon stärker im Antrunk hervortreten, bis zum Schluß anhalten, bzw. im glatten Verlauf sich verstärken und angenehm lange nachklingen. Hierzu ist die Mitwirkung einer Reihe verschiedenartigster Geschmackskörper erforderlich, welche als solche direkt oder durch Überlagerung mit anderen, sei es in einer Art Verschmelzung oder Verflechtung, kräftiger hervortretende, herzhaftere und auch anhaltendere Geschmacksreize hervorrufen, die natürlich auch in bestimmten Harmonien zusammenklingen sollen.

Für diese Richtung sind die Sulfatwässer ausgezeichnete Brauwässer, welche selbst bei einem Kalziumsulfatgehalt von 60—70 g im hl mit derartig glänzendem Erfolg benutzt werden, daß die Biere weit und breit in den Kreisen des Braugewerbes, wie der Kunden, als unübertroffene Qualitätsbiere bezeichnet werden.

Wenn auf diese Weise ausgezeichnete Charakterbiere gebraut werden können, so kann man die verschiedenen, aus den Umsetzungen mit den Würzesalzen entstehenden Verbindungen von hopfenbittersauren Kalksalzen einerseits, den Alkalisulfaten andererseits, sofern sie zu dieser harmonischen Geschmacksausbildung beitragen — was der Fall sein muß, wie eben die Erfahrung lehrt — nicht als störende oder gar schädliche Faktoren, sondern als Verstärkungen der Geschmacksträger betrachten.

Bei dieser Lage der Dinge versuchte ich festzustellen, ob gewisse Beziehungen zwischen den Sulfaten und Karbonaten gegeben sein müssen, wenn möglichst günstigste Bedingungen für die Qualitätsherausarbeitung geschaffen werden sollen. Im engeren Sinne scheint das indes nicht der Fall zu sein. Doch ergibt die praktische Erfahrung, daß man Biere, welche als die feinsten anerkannt, und auch von mir als solche befunden werden, mit Wässern herstellen kann und auch herstellt, und zwar von allergrößten bis zu kleinsten Betrieben herab, bei denen sich das Verhältnis von Schwefelsäure: Kohlensäure in der weiten Spanne von 1: 0,4—1,0 bewegt. Einige ganz hervorragende Repräsentanten dieser Gruppe werden sogar aus Wässern gebraut, welche bei einem Verhältnis von Schwefelsäure: Kohlensäure wie 1: 0,4—0,7 mehr als 100 g Gesamtrückstand im hl enthalten.

Auch Magnesiasalze lassen sich in den harmonischen Zusammenklang einbeziehen, wenn sie mengenmäßig nicht allzu stark vertreten sind. Wenigstens sagt ein Blick auf die Analysen jener oben schon angezogenen Brauwässer, daß ein Magnesiagehalt von 5—7 g im hl kein Hindernis für die Herstellung feinster Biere ist, wenn eben beim Hopfenkochen nicht schablonenmäßig verfahren wird, wie es auch unter Berücksichtigung der Wirkung der Sulfate geschehen muß.

Welcher Geschmacksrichtung die größte innere Berechtigung zuzuerkennen ist, hängt einesteils von subjektiver Einstellung, andererseits von der Geschmackseinstellung einzelner Bezirke, Gebiete, Länder und Völker ab. Welche Einstellung jeweils für eine Brauerei zweckmäßig bzw. notwendig ist, kann nur unter Berücksichtigung aller in Frage kommenden Faktoren entschieden werden. Unter Umständen kann dabei die subjektive Einstellung den Erfolg nach sich ziehen, oft genug aber ist die geschmackliche Einstellung der Kunden die Richtlinie, welche ein Abweichen nur in geringem Ausmaße zuläßt. Wenn es in dem einen Falle gelingt, die Kundschaft von einem kernigen und herzhaft schmeckendem Bier auf ein anderes, von glattem, reinem und schnell abklingendem Geschmack überzuleiten, so gibt es andererseits wieder Fälle, wo ein

solches Beginnen, von Mißerfolgen begleitet, wieder aufgegeben werden muß.

In diesem Zusammenhang beansprucht auch die Stellungnahme zu der Enthärtung des Brauwassers reifliche und eingehende Überlegung. Vom Gipsen hat man gesagt, daß es oft planlos angewandt würde, und hat davor gewarnt; vom Enthärten kann man fast auch schon sagen, daß es oft planlos geschieht, und auch dagegen muß warnend die Stimme erhoben werden, da eben die Enthärtung kein Allheilmittel darstellt, vielfach sogar durch die Herüberleitung auf eine ganz andere Geschmacklinie für eine Brauerei ungünstig auslaufen kann. Erst wenn tastend auf diesem Wege die Sicherheit gewonnen ist, daß ein Enthärten nach der günstigen Seite ausschlägt, wozu es indes immer erst längerer Zeit der Beobachtung in der Kundschaft bedarf, sollte man zur Umstellung übergehen.

Dabei ist aber auch wieder zu überlegen, wie weit die Enthärtung durchgeführt werden soll. Abhängig kann das natürlich nur davon sein, welcher Biercharakter angestrebt werden soll, und welches Brauwasser zur Verfügung steht. Will man dem Typ des Pilsener Urquells sich anzugleichen suchen, hat aber kein weiches Wasser, sondern nur ein ausgesprochenes Karbonatwasser zur Verfügung, so wird man es enthärten, d. h. die Karbonate beseitigen müssen. Einen Ausgleich durch Zusatz von Gips zu schaffen, wird in diesem Falle nicht Erfolg haben.

Wohl ermöglicht es ein Gipszusatz, welcher nicht, wie Jalowetz vorschlägt, in äquivalentem Verhältnis zum Karbonat zugesetzt zu werden braucht, sondern zweckmäßiger in einem derartigen Verhältnis zugesetzt werden sollte, daß er im Überschuß vorhanden ist, feinschmekkende Biere zu erzeugen, die indes den Typ des Pilsener Bieres nicht erreichen. Zu solchem Ausgleich ist eine ganze Reihe von Karbonatwässern geeignet, welche einen Härtegrad bis zu 10—15 besitzen, ja vielleicht auch noch darüber, denn wenn Wässer mit einem Härtegrad von rund 40, wobei das Verhältnis von Schwefelsäure: Kohlensäure sich wie 1:0,35—0,6 verhält, noch hervorragende Charakterbiere geben, dann können auch sehr karbonatreiche Brauwässer, falls sie nur geringe Mengen Kalziumsulfat enthalten, mit entsprechend hohen Mengen Gips gegipst werden. Ich selbst möchte mich allerdings nicht für die Anwendung solch hoher Gipsgaben aussprechen.

Für die Aufbereitung von Karbonatwässern zur Herstellung ausgesprochener hopfenbitterer Biere, welche dem Urbild, dem Pilsener Bier, möglichst angeglichen sein sollen, kommt nur die Beseitigung der Karbonate in Frage. Viele bedeutende Praktiker indes, welche diesen Weg mit Erfolg beschritten haben, stehen auf dem Standpunkt, daß eine vollständige Enthärtung vermieden werden sollte, es vielmehr erwünscht sei, wenn je nach den Verhältnissen noch etwa 2—5 eventuell noch mehr Härtegrade bei überwiegendem Sulfat- gegen Karbonatgehalt

im Wasser vorhanden sind, um zu verhüten, daß das Bier jenen, Herzhaftigkeit und Kernigkeit entbehrenden Einschlag erhält, was bei weitgehender Enthärtung der Fall ist.

Fehlen dabei noch die Sulfate, sei es, daß sie im Rohwasser nur in ganz geringen Mengen vorhanden sind, oder daß man sie auf dem Wege der Elektroosmose entfernt hat, so kann sich der Einschlag nach dieser Geschmacksrichtung hin noch weiter verstärken.

Und wenn schließlich die Spelzengeschmacksstoffe noch weitgehend ferngehalten und damit Geschmacksträger und deren Hilfsstoffe einer nach einander entzogen werden, so kann man letzten Endes zu Bieren gelangen, welche sich bezüglich der Geschmacksreinheit ihrer Linien nicht mehr übertreffen lassen. Nach Ansicht vieler maßgebender Praktiker wird aber damit ein Weg beschritten, welcher, um mir das Wort eines derselben zu eigen zu machen, zur „Überkultur" führt, und nur kleine Teilerfolge haben kann. Es ist wie beim Wein und den Früchten. Ein Wein kann noch so rein schmecken, er wird niemals so hoch geschätzt sein, wie der Wein voller Duft und Körper. Der unter der kalifornischen Sonne reifende Apfel kann sich niemals mit den Edeläpfeln unseres kontinentalen Klimas gleichstellen.

3. Chloride.

Chloride, namentlich Natriumchlorid, bilden mit sehr seltenen Ausnahmen einen ständigen Bestandteil aller Wässer, mögen es nun Meteor-, Fluß-, Teich- oder Brunnenwässer sein. Ausnahmen bestehen nur dort, wo nur ein äußerst niedriger Gehalt an anorganischen Bestandteilen vorhanden ist. Etwa 90% der von Keil untersuchten Wässer wies einen Chlorgehalt bis zu 10 g je Hektoliter auf, woraus sich ein Durchschnittsverhältnis zwischen Gesamtrückstand und Chlor wie 100 : 10 ergibt. Bei einem erheblichen Teil der Wässer, 10% der untersuchten Proben, war ein höherer Gehalt als 10 g im hl vorhanden.

Die Urteile über den Einfluß der Chloride von Magnesium und Natrium auf Geschmack und Bekömmlichkeit von Trinkwasser sind, gleich wie die über die anderen im Wasser vorkommenden Mineralbestandteile, verschieden. Die einen vertreten die Auffassung, daß ein Gehalt von mehr als 5 g Magnesiumchlorid im Hektoliter ein Wasser schon derart verändere, daß es nicht mehr für Trinkzwecke als geeignet anzusehen sei. Nach der Auffassung anderer hinwiederum benachteiligt ein Gehalt von Magnesiumchlorid bis zu 20 g im Hektoliter ein Trinkwasser noch nicht. An Natriumchlorid kann der Gehalt selbst bis auf 100 g steigen, ohne daß die Eignung in Frage gestellt ist, obgleich vielleicht der Geschmack schon durch feine Zungen wahrnehmbar wird [1]).

[1]) Heyer, Gärtner, Dunbar, aus Dammer-Peters, Chemische Technologie 1925.

Was die Bedeutung der Chloride für die Beurteilung des Wassers hinsichtlich der Verwendung zu Brauzwecken anbetrifft, so ist sie darin zu suchen, daß die Chloride, und zwar vor allem Natriumchlorid, zur Erzeugung eines vollen, runden Geschmacks beitragen, sofern der Gehalt gewisse Grenzen nicht übersteigt.

Eine Betrachtung der Analysen hervorragender Brauwässer lehrt, daß sie bis zu 20 g Chloride enthalten. Bekannt ist aber auch, daß ein Gehalt bis zu 40 g (NaCl) die Eignung noch nicht beeinträchtigt. Für die Herstellung dunkler Biere kann sogar Wasser mit wesentlich höherem Chloridgehalt (NaCl) vorteilhaft verwendet werden, da erhöhte Mengen imstande sind, dem an dunklen Bieren geschätzten vollen, malzaromatischen Geschmack einen Einschlag zu geben, durch welchen der erwünschte süße Unterton stärker hervortritt. Feine helle Biere vertragen indes viel Natriumchlorid nicht, sie nehmen eine zu starke Fülle an.

Kalziumchlorid und Magnesiumchlorid wirken sich in ähnlicher Richtung aus wie Natriumchlorid, sofern sie sich innerhalb bestimmter Grenzen, welche wesentlich niedriger liegen wie beim Natriumchlorid, bewegen. Nach einem Gutachten des Reichsgesundheitsrates liegt die Grenze für Magnesiumchlorid bei 11 g im Hektoliter, während nach Heyer bei einem Gehalt von 20 g, wie er beim Leopoldshaller Wasser vorkommt, Trinkwasser noch einwandfreie Beschaffenheit besitzt.

Brauwässer erreichen überhaupt diese Grenzen nicht. Dort, wo es der Fall ist, sind es Wässer, welche schon in anderer Hinsicht als wenig, bzw. ungeeignet bezeichnet werden müßten, sei es, daß sie schon einen übermäßig hohen Gehalt an Natriumchlorid, oder an gesamten Mineralstoffen überhaupt, aufweisen. Magnesiumchlorid bildet stets nur einen geringen Anteil am Gesamtrückstand, bzw. ist im Verhältnis zum Chlornatrium immer nur schwach vertreten. Von einer nachteiligen Beeinflußung wird also kaum die Rede sein können.

Infolge der geringen Mengen, in denen die Erdalkali-Chloride im Wasser vorkommen, üben sie daher auch keinen Einfluß auf den Weichvorgang aus. Im Sudhaus unterstützen sie indes selbst in kleinen Mengen die Umsetzungswirkung des Gipses und erhöhen den Säuregehalt der Würze. Gegenüber Hefe und Gärung sind sie indes wieder einflußlos.

F. Organische Substanz.

1. Ursprung und Wechselbeziehung zur Brauchbarkeit des Wassers.

Der Gehalt an organischer Substanz hält sich, soweit Angaben in der Literatur vorliegen, oder mir Material hierüber in anderer Weise zur Verfügung gestellt worden ist, in den meisten Fällen unter 0,6 g je hl (Permanganatverbrauch), liegt aber auch in einer Reihe von Fällen zwischen 0,6 g und 1,0 g, und bewegt sich wiederum in nicht seltenen Fällen zwischen 1 und 2 g je Hektoliter.

a) Flußwässer (filtriert).

	Kaliumpermanganatverbrauch in 1 hl
Rhein	0,6—4,7 g [1]
Ruhr	0,4 [2]
Weser, oberer Lauf	unter 1,0 g [1]
Weser, unterer Lauf	1,0—6,4 g [1]
Elbe bei Magdeburg	1,6—3,0g; bei sehr niedrigem Wasserstand bis zu 6,4 g [3]
Oder	0,6—2,0 g [1]
Donau	0,4—0,7 g [4]

b) Brauwässer.

	Kaliumpermanganatverbrauch in 1 hl
Dortmunder Brauwässer	0,06—0,37 g [2]
Berliner Brauwässer (Brunnen)	0,06—0,6 g [2]
Berliner Leitungswasser	1,0 —1,7 g [1] [2]
Münchener Brauwässer	0,9 —2,0 g [2]
Münchener Leitungswasser	0,44 g [2] (Dömens)
Pilsener Brauwässer	0,13—0,7 g [2] [5]
Wiener Brauwässer	0,06—0,6 g [2] (Wiener Versuchsstation)

Für brauchbare Trinkwässer ist aber damit die Grenze noch nicht gezogen. Nach Kubel-Tiemann, bzw. nach Pettenkofer liegt sie bei 3 bzw. 5 g. Bei manchen Flußwässern wird sie zu Zeiten besonders niedrigen Wasserstandes annähernd erreicht, aber auch überschritten, trotzdem können sie noch für die Verwendung zu Trinkzwecken benutzt werden, zumal sich gesundheitliche Nachteile nicht ergeben haben. Solche sind durch die organische Substanz allein auch nicht zu erwarten, nur erst dann zu befürchten, wenn mit der organischen Substanz zugleich Ammoniak und salpetrige Säure, bzw. auch noch Salpetersäure vergesellschaftet sind.

Das Vorkommen dieser läßt darauf schließen, daß Verwesungs- und Fäulnisstoffe Zugang gefunden haben, welche im Verein mit einem hohen Gehalt an organischer Substanz eine Verschlechterung des Wassers hervorrufen.

Liegen daneben noch große Mengen von Chloriden vor, so ist weiter mit der begründeten Annahme zu rechnen, daß das Auftreten dieser Zersetzungsstoffe weniger auf pflanzliche als auf tierische Fäulnis-

[1]) Nach König, Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genußmittel, und Dammer-Peters, Chemische Technologie 1925.
[2]) Nach Windisch, Das chem. Laboratorium des Brauers, 5. Auflage.
[3]) Nach Dr. Wendel, Chem. Laboratorium Dr. Schulz, Magdeburg.
[4]) Nach König, Chemie der menschl. Nahrungs- und Genußmittel.
[5]) Thausing, Malzbereitung und Bierfabrikation, 6. Auflage.

vorgänge zurückzuführen ist, was die Verwendung des Wassers noch bedenklicher macht. Solche Wässer führen meistens einen hohen Mikrobenstand, der in den reichlichen tierischen Abfallstoffen hat entstehen und zur Bildung der verschiedenen Fäulnisprodukte führen können. Die Bedenken gegen Verwendung solcher Wässer werden schließlich noch dadurch erhöht, daß die notwendige Entkeimung größere Schwierigkeiten macht, und letzten Endes doch kein so keimarmes Wasser liefert, als es im Hinblick auf die Abwendung gesundheitlicher Schäden erwünscht ist.

Gemessen an den obigen Grenzzahlen liegt der Gehalt an organischer Substanz bei Brauwässern mit wenigen Ausnahmen wesentlich unterhalb der Mitte und hält sich auf einer Höhe, wie sie von guten Trinkwässern im allgemeinen nicht überschritten wird.

In gleicher Weise wie ein hoher Gehalt an organischer Substanz in Verbindung mit dem Vorkommen von Ammoniak, salpetriger und Salpetersäure die Verwendung eines Wassers für Trinkzwecke bedenklich macht, sind auch Bedenken bezüglich der Verwendung für gewisse Zwecke der Brauerei geltend zu machen.

Der Auffassung, daß es unbedenklich sei, solche Wässer zum Weichen zu benutzen, weil die Gersten auf ihren Spelzen große Mengen von Mikroorganismen beherbergen, die Spelzen beim Weichen zudem organische Stoffe abgeben, so daß es ohne Bedeutung ist, welche Mengen an organischer Substanz im Weichwasser selbst vorhanden sind, möchte ich mich nicht uneingeschränkt anschließen.

Wenn es auch zutrifft, daß die Spelzen Mikroorganismenträger stärkster Art sind, und die Mikroben sich in einem Dauerzustand befinden, aus dem sie erst allmählich ausgelöst werden müssen, was unter Umständen erst auf der Tenne einzutreten pflegt, so liegen doch die Verhältnisse bei Verwendung von an organischen Stoffen reichem Wasser insofern anders, als die Organismen der Spelze von vornherein gleich mit reichlichen Nährstoffen in Verbindung kommen, somit unmittelbar nach der Quellung günstigen Nährboden für die Vermehrung vorfinden, im Unterschied zu Wasser, welches nur wenig organische Substanz enthält. Dieses nimmt erst nach und nach organische Stoffe durch Lösung aus der Spelze auf, die aber mit dem mehrfach vorgenommenen Wasserwechsel stets wieder fortgeführt werden. Enthält das Wasser zugleich viel Bakterien, was meistens mit dem Vorkommen großer Mengen von organischer Substanz zusammenhängt, so dringen mit dem Weichwasser unzählige Keime in die Risse und Spalten der Spelze, oder lagern sich zwischen Spelze und Mehlkörper.

Da sie weniger im Dauerzustand als im Zustand der Virulenz vorhanden sind, vermögen sie sich schneller als die Spelzenorganismen zu entwickeln, und können damit, wie es namentlich in den Fällen ausbleibender oder schlechter Keimung vorkommen kann, eventuell fäulnis-

ähnliche Zersetzungen hervorrufen. Besonders zu Zeiten, in welchen infolge hoher Lufttemperatur das Weichgut und das Weichwasser nicht kühl zu halten ist, oder wo mit verhältnismäßig warmem Weichwasser gearbeitet werden muß, kann mit Vorgängen dieser Art gerechnet werden. Darum ist auch für die Verwendung zu Weichzwecken Wasser geeigneter, welches hinsichtlich der Höhe der organischen Substanz und der sie begleitenden Fäulnisprodukte zu keine Bedenken Anlaß gibt.

Für die Verwendung im Gär- und Lagerkeller ist es ebenfalls nicht gleichgültig, ob und in welchen Mengen organische Substanz im Wasser vorhanden ist. Namentlich kann es nicht ohne Einfluß sein, wenn zum Wässern der Hefe an organischen Stoffen reiches Wasser benutzt wird, da ein solches virulente, bzw. in den virulenten Zustand leicht überführbare Bakterien mitbringt, welche begünstigt durch die aus der Hefe leicht extrahierbaren Bestandteile guten Nährboden finden, was nicht minder für die in der Hefe vorhandenen Bakterien gilt, denen außer den Hefenährstoffen die organischen Bestandteile des Waschwassers zugute kommen.

Aus denselben Erwägungen heraus läßt es auch die Benutzung eines solchen Wassers zum Reinigen von Gär-, Lager- und Transportgefäßen sowie Flaschen für bedenklich erscheinen, was wieder um so mehr der Fall ist, wenn neben organischer Substanz auch noch Zersetzungsprodukte der Fäulnis vorhanden sind, auch wenn das Wasser keinen hohen Keimgehalt besitzen sollte.

Ammoniak, salpetrige Säure und Salpetersäure.

Von den bei der Fäulnis sich bildenden stickstoffhaltigen Zersetzungsprodukten nehmen stets kleine Teile ihren Weg in die Luft. Aus der Verbrennung stickstoffhaltiger Produkte, aus den Essen industrieller Anlagen entweichen nicht minder erhebliche Mengen in die Atmosphäre. Regen, Nebel, Schnee beladen sich damit und führen sie wieder zur Erde zurück. Im Regenwasser, in Teich- und Flußwässern findet man sie wieder. Wo industrielle Anlagen am dichtesten gedrängt stehen, finden die stärksten Anhäufungen statt. In einem Liter Regenwasser hat man bis zu 15 mg und in einem Liter aus Nebel verdichtetem Wasser bis zu 137 mg Ammoniak festgestellt [1]).

Von der neben dem Ammoniak meistens auch vorkommenden Salpetersäure wurden im Regen bis zu 16 mg, im Nebel bis zu 1,8 mg gefunden [1]).

In geringen Mengen ist auch schweflige Säure, Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure, sowohl in freiem wie in gebundenem Zustand vorhanden, welche mit den Essengasen in die Luft gelangen, und sich deshalb namentlich in den Meteorwässern von Industriegegenden und

[1]) König, Chemie der menschl. Nahrungs- und Genußmittel.

größeren Gemeinden vorfinden. In der Nähe der Ozeane nimmt die Luft dagegen aus der Zerstäubung des Meerwassers namentlich Kochsalz auf, welches bei Regen mit niedergeschlagen wird. Neben diesen, in verdichtetem Zustand im Regenwasser vorhandenen Stoffen, wird auch Luft durch das Meteorwasser aufgenommen und damit ihm auch Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure in gasförmigem Zustand zugeführt.

Beim Durchgang des Meteorwassers durch die Erdschichten hängt es von der Beschaffenheit und Stärke derselben ab, inwieweit eine Oxydation bzw. eine Adsorption des Ammoniaks und der durch Oxydation entstandenen salpetrigen Säure bzw. Salpetersäure in Form ihrer Salze stattfindet. Dementsprechend ist der Gehalt des Grundwassers an diesen Salzen verschieden. Durchströmt das versickernde Wasser Torf- oder Moorschichten, so nimmt es daraus Stickstoffverbindungen auf; nimmt es seinen Weg durch Abfallstoffe menschlicher oder tierischer Natur, so reichert es sich noch stärker damit an.

Wie aus Keils[1]) Veröffentlichungen zu ersehen ist, war bei der größten Mehrzahl der von ihm untersuchten Wässer Ammoniak und salpetrige Säure nicht, dagegen Salpetersäure bei etwa der Hälfte der Wässer vorhanden. Daraus ist zu folgern, daß beim Durchgang durch die Erdschichten Ammoniak und salpetrige Säure meist restlos verschwinden und entweder in den Erdschichten festgehalten, oder als lösliche salpetersaure Salze in das Grundwasser übergeführt werden. Weiter geht daraus hervor, daß die Reinigungswirkung der Erdschichten eine erhebliche ist, was allerdings in den Fällen weniger zur vollständigen Oxydation in Salpetersäure führt, in welchen Verwesungsstellen aus menschlichen und tierischen Abgängen durchsickert werden. Wie hoch der Gehalt an Salpetersäure im Grundwasser ansteigen kann, ist darum schwer zu ermessen.

Daß Mengen von etwa 4 g im hl noch keinen Nachteil für ein Trinkwasser bedeuten, geht aus Mitteilungen von König hervor, denen zufolge das zur Versorgung des Sauerlandes in Westfalen aus Grauwackenschiefer gewonnene Grund- und Quellwasser und das zur Versorgung der Stadt Münster in Westfalen aus unter Ackerland und Wiesen liegenden Grundbecken gewonnene Trinkwasser ebenfalls 4 g Salpetersäure enthält, daß aber in verunreinigten Wässern bis zu 48 g, nach Keil sogar bis zu 63 g vorkommen.

Ähnlich den an Trinkwasser zu stellenden Anforderungen soll von einem Brauwasser auch gefordert werden, daß es möglichst frei von Ammoniak und salpetriger Säure ist, wenngleich ein direkt nachteiliger Einfluß von diesen Stickstoffkörpern nicht abgeleitet werden kann. Die Umstände indes, unter denen diese Stickstoffverbindungen im Wasser

[1]) Jahrbücher der V. L. B., 1910—1913.

aufzutreten pflegen, lassen es ratsam erscheinen, ein derartiges Wasser für bestimmte Zwecke in der Brauerei nicht zu benutzen. Für den Brauprozeß als solchen wirken sie sich in schädlicher Weise nicht aus. Das gilt in gleicher Weise für die salpetersauren Salze; selbst wenn nicht unbeträchtliche Mengen davon im Wasser vorhanden sind, ist erfahrungsgemäß die Eignung nicht abzulehnen.

Salpetrigsaure und salpetersaure Salze können jedoch insofern Gefahren heraufbeschwören, als salpetrige Säure beim Maischen freigemacht wird und beim Verbleib in der Würze, wie es bei der Herstellung von Berliner Weißbier z. B. der Fall ist, bei welchem bekanntlich ein Würzekochen nicht erfolgt, zur Bildung des sogenannten chlorigen Geruchs Veranlassung geben kann, namentlich wenn das Bier unter Zusatz von Wasser abgezogen wird. Andererseits können die salpetersauren Salze bei Überhandnehmen von reduzierenden Bakterien, sei es während des Verbleibs der Würze auf der Kühle, sei es während der Gärung, zu salpetriger Säure reduziert werden, und dadurch auch die Ursache für die Bildung des Chlorgeruchs abgeben. Wenn solche Möglichkeiten sich nur unter gewissen Umständen bei der Herstellung obergäriger Biere ergeben können, bei der Herstellung untergäriger Biere aber fast als ausgeschlossen zu betrachten sind, so liegt es an Verhältnissen, welche eben nur mit der Eigenart der Herstellung gewisser obergäriger Biere zusammenhängen.

G. Keimgehalt.

Bezüglich der Beurteilung von Zahl und Art der Mikroorganismen, ist der hierfür anzulegende Maßstab je nach den Zwecken der Verwendung des Wassers ein verschiedener. Zum Weichen und zur Benutzung auf der Tenne ist ein Wasser, wenn es nicht allzuviel Mikroben enthält, ohne weiteres brauchbar, sofern es sonst klar, geruchlos und nicht von extremer Mineralstoffbeschaffenheit ist.

Die schädliche Wirkung, welche mit der Verwendung eines mikrobenreichen Wasser eventuell verbunden ist, kann durch verschiedene Mittel vermindert, bzw. aufgehoben werden. Energische Wäsche und Lüftung beseitigt mit Schmutzbestandteilen große Mengen der auf den Spelzen sitzenden Mikroben, wodurch einer der Gefährlichkeitskomponenten entfernt wird. Andererseits ist in der Behandlung des Weichwassers selbst durch stärkere Quellungs- und Lösungsmittel, sowie durch desinfizierende und Fällungsmittel, welche die Ablösung von Schmutz und Mikroben von der Spelzenoberfläche erleichtern und die Organismen des Weichwassers selbst mit den gebildeten Ausflockungen entfernen, ein weiteres, wirksames Verfahren gegeben. Die einfachsten Mittel dieser Art sind Kalkwasser und Lauge.

Für die Verwendung im Sudhaus sind auch keine strengeren Anforde-

rungen zu stellen, ja hinsichtlich der Keimzahl die Anforderungen sogar zu ermäßigen. Für den Gebrauch auf der Kühle, beim Kühlapparat, im Gär-, Lager- und Abfüllkeller muß indes ein völlig anderer Maßstab angelegt werden. Wie bei der Erörterung der Bedeutung der organischen Substanz schon dargelegt worden ist, muß vor der Anwendung von Wasser mit großer Keimzahl gewarnt werden, um so mehr dann, wenn neben Fäulnisorganismen noch besondere Bierkrankheitsbakterien wie z. B. Sarcina vorhanden sind, die selbst bei verhältnismäßig keimarmen Wässern zur Infizierung von Hefe und Bier führen können.

Kapitel VI.

Der anatomische Bau des Gerstenkornes.

Das Gerstenkorn, umgeben von der Spelze, welche mit dem unteren Teil mit dem Korn verwachsen ist, enthält 2 voneinander völlig verschiedene Gebilde. Das Endosperm und den Keimling. Zwischen Spelze und der Frucht liegen die beiden Schüppchen und die Staubfäden.

Die Spelze ist aus verschiedenen Zellschichten aufgebaut. Unter der äußersten, der Oberhaut, liegen bastfaserähnliche Zellen, darunter wieder, aus wenigen Lagen bestehend, chlorophyllhaltige Zellen, an die sich die innere Oberhaut anschließt. Die die Rückenseite des Kornes umschließende Spelze bezeichnet man als die vordere oder untere, die in der Furche liegende als die innere bzw. obere Spelze.

Das eigentliche Korn wird umgeben von einer Hülle, welche aus dem Perikarp, der Testa und halbdurchlässiger Membran besteht. Den äußeren Rand der Frucht bilden die in der Hauptsache aus 3 Lagen, nach den Enden zu aus zwei oder gar einer Lage, bestehenden würfligen, mit sehr dicken und mit, von Kanälen durchzogenen Wänden ausgestatteten Zellen der Aleuronschicht, welche hauptsächlich Eiweiß enthalten, auch den Fettspeicher darstellen und nur schwach mit Stärke gefüllt sind. Die Aleuronschicht umschließt den Hauptbestandteil des Kornes, das Endosperm, welches den Stärkespeicher bildet, von dem aus der Embryo seine erste Nahrung entnimmt.

Im Unterschied zu den ziemlich regelmäßig radial verlaufend angelegten Formen der Kleberzellen (Aleuronschicht), ist die Gestalt der mit Stärke gefüllten Endospermzellen eine sehr unregelmäßige, an welcher sich die Druckwirkung der angestauten Stärkemassen auf die elastischen dünnen Zellwände deutlich erkennen läßt. Ausgefüllt sind die Zwischenräume zwischen den Stärkekörnern durch Plasmamassen, welche hauptsächlich eiweißartiger Natur sind.

Den anatomischen Aufbau von Gersten im Vergleich zum Stärke- und Eiweißgehalt studierte u. a. Lauck[1]) und fand als charakteristisch für ausgereifte eiweißarme, aber stärkereiche Gerste:

Schwache Aleuronschicht, kein oder wenig Reserve- oder histologisches Eiweiß, inhaltsarme Zellmembranen, besonders reiche Ab-

[1]) Lauck, Jahrbuch der V. L. B. 1907, S. 329.

lagerung von Stärke in breiten, tiefen Zellen in Form großkörniger, gleichmäßiger mehr rund gestalteter Körner. Unter der schwachen Aleuronschicht überhaupt aber Vorherrschen von Stärke.

Für eiweißreiche Gerste ist kennzeichnend:

Die unter der Aleuronschicht liegenden Zellen sind bis weit in das Innere des Kornes hinein nur spärlich mit Stärkekörnern besetzt; die Stärkekörner im Innern wabenartig mit Eiweißmassen umschlossen, und die Zellwände reichlich mit Eiweiß durchsetzt. Kennzeichnend ist das Vorkommen reichlich vieler kleiner Stärkekörner neben großen und die schmale und flache Form der Stärkezellen.

Im unteren Teil des Kornes liegt in einer Vertiefung des Endosperms und angeschrägt an dessen Achse der Keimling. Sein Vegetationspunkt, welcher mit der Wurzelhaube versehen ist, zeigt gegen die Kornbasis. Der Keimling enthält den Blattkeim mit Blattkeimscheide, Halmanlage, die Hauptwurzel mit 4—8 Nebenwurzeln und die Wurzelscheide; ferner das Schildchen mit dem Aufsaugeepithel. Die Epithelschicht des Schildchens, welche aus zur Richtung des Keimlings quergestellten Längszellen besteht, lehnt sich unmittelbar an das Endosperm an.

Zakład Przemysłu Fermentacyjnego
Wyższej Szkoły Gospod. Wiejskiego
Łódź, Nowotki 18

Kapitel VII.

Die chemischen Bestandteile des Gerstenkornes und ihre Wandlung bei der Malz- und Bierbereitung.

A. Die chemische Zusammensetzung des Gerstenkornes.

Dem unterschiedlichen anatomischen Aufbau entsprechend, ist auch die chemische Zusammensetzung des Gerstenkorns in den verschiedenen Schichten und Lagen des Kornes eine sehr unterschiedliche.

Die Stärke ist in den mittleren Teilen am dichtesten gestapelt. Sie stellt 60—70% der gesamten Kornmasse dar.

Zucker sind in geringen Mengen vorhanden, die sich hauptsächlich im Keimling finden. Der größere Anteil, 1—3%, entfällt auf Rohrzucker, ein kleinerer Anteil 0,12—0,51% auf direkt reduzierenden Zucker (Invertzucker).

Das Eiweiß lagert sich, abgesehen von der Einbettung zwischen den Stärkesäcken im Endosperm, hauptsächlich in und unter den Aleuronschichten, sowie in der Nähe der Furche. Der Eiweißgehalt bewegt sich, abgesehen von extremen oberen Grenzzahlen, zwischen 7—14%.

Der Sitz des Fettes sind hauptsächlich die Aleuronzellen; auch der Keimling enthält geringe Anteile davon. Der Fettgehalt beträgt 2—3%.

Die Mineralbestandteile, welche 2,2—3,2% betragen, sind hauptsächlich in den Randzellen und in der Spelze vertreten.

Wesentlich verschieden vom Korn ist die chemische Zusammensetzung der Spelze. Sie enthält zu etwa je $^1/_3$ der Masse Zellulose und Pentosane, zu $^1/_5$ der Masse Lignin, und besitzt einen Mineralstoffgehalt von etwa 8%. Sie enthält geringe Anteile von Protein, 3—4%, Pektin etwa 4%, Harz und Fett etwa 0,9%; außerdem geringe Anteile an Gerb- und Bitterstoffen.

Zu erwähnen ist schließlich noch das Vorhandensein von proteolytischen, zytatischen, diastatischen, phosphatatischen und lipatischen Enzymen.

Die chemische Zusammensetzung des Gerstenkornes.

Eiweiß	7—14%
Stärke	60—68%

Rohrzucker		1— 3%
Direkt reduzierende Zucker (Invertzucker)		0,12— 0,51%
Fett		2— 3%
Mineralstoffe		2,2— 3,1%
Zellulose		4— 5%
Pentosane		8—12%
Lignin		2%
Pektine	geringe Anteile	(in der Samen- und Fruchthaut und in der Spelze)
Gerbstoff	geringe Anteile	(hauptsächlich in der Spelze)
Bitterstoffe	geringe Anteile	(hauptsächlich in der Spelze)
Enzyme		

Die chemische Zusammensetzung der Spelze[1])

In wasserfreier Substanz	Prozente
Asche	8,3
Harz und Fett	0,8
Pektin (Hydro-)	4,1
Protein	3,4
Zellulose	32,4
Pentosane (Hemizellulosen)	39,4
Lignin	18,9
Gerbstoff, Bitterstoffe	geringe Anteile

B. Eiweißstoffe[2]).

I. Der chemische Begriff.

Als Eiweißstoffe sind nach der älteren Auffassung Stoffe anzusehen, welche aus derselben organischen, stickstoffhaltigen, gleichsam als Ursubstanz zu bezeichnenden Masse bestehen, und zudem die Eigenschaft besitzen, sich mit anorganischen Substanzen zu verbinden. In dieser Ursubstanz erblickte man die Vorbedingung alles Lebens und so bezeichnete man denn die Eiweißstoffe allgemein als Proteine (Prima materia Mulder). Je mehr indes die Forschungen späterer Jahre zu der Feststellung führten, daß die Eiweißstoffe in ihren Eigenschaften verschieden sind, kam die Auffassung von der Annahme eines gemeinsamen Urstoffes ins Wanken.

Besonders waren es die Feststellungen von Spaltungsprodukten, welche durch Einwirkung von Säuren auf verschiedene Proteine erhalten

[1]) Schönfeld und Kusenack. Jahrbuch der V. L. B., 1928, S. 47

[2]) E. Fischer, Abderhalden, Loeb, Hammarsten, Sörensen, Willstätter, Oppenheimer u. a.

worden waren, aus denen mit Sicherheit geschlossen werden mußte, daß die Ausgangssubstanzen nicht von der gleichen Zusammensetzung sein konnten. Den zuerst bekannten Spaltungsprodukten (Leuzin, Glykokoll, Tyrosin) reihten sich bald zahlreiche andere an, welche sowohl beim Abbau durch Säuren, wie durch Alkalien und Enzyme gewonnen wurden, und deren Zahl schließlich bis zu 20 wohl charakterisierter Körper anwuchs. Die Spaltkörper sind fast ausnahmslos Aminosäuren (wohl charakterisierte, kristallinische Körper).

Emil Fischer unternahm es nun, von der Auffassung ausgehend, daß die Aminosäuren in den Eiweißstoffen säureamidartig untereinander verknüpft sind, aus den Aminosäuren höher molekulare Stickstoffkörper aufzubauen, welche über das Di- und Tripeptid bis zu Polypeptiden weitergeführt wurden, und Körper ergaben, deren Ähnlichkeit mit wenig abgebauten Eiweißkörpern groß war. So bezüglich der Aussalzbarkeit, Farbenreaktion (Biuret- und Millonsche Reaktion), und der Rückbildung in Aminosäuren durch Peptidasen. Anfänglich wurde nur von optisch inaktiven, später aber auch von optisch aktiven Aminosäuren ausgegangen, und auf diese Weise eine große Zahl (mehr als 100) dieser Peptide auf synthetischem Wege hergestellt. Auf Grund dieser Ergebnisse glaubte E. Fischer die Eiweißkörper überwiegend als Polypeptide ansehen zu müssen, neben denen aber auch noch andere Bindungen vorkommen können.

Untersuchungen der allerletzten Jahre ergaben indes Tatsachen, denen zufolge an der Fischerschen Auffassung von der Struktur der Eiweißkörper nicht mehr in dem vollen Umfange festgehalten werden kann.

Abderhalden nimmt an, daß die Proteine, da sie in bezug auf gewisse Oxydations- und Reduktionsvorgänge mit den Diketopiperazinen (Anhydride der Polypeptide) übereinstimmen, aus Diketopiperazinringen zusammengesetzt sind. Dieser Auffassung steht aber nach Bergmann, Herzog, Karrer u. a. entgegen, daß die Diketopiperazine zu wenig reaktionsfähig sind, und deshalb nicht angenommen werden kann, daß sie den hauptsächlichsten Bestandteil eines so wandelbaren und reaktionsfähigen Stoffes, wie es das Eiweiß ist, bilden, denn die Diketopiperazine werden von den gewöhnlichen proteolytischen Enzymen nicht angegriffen, während alle bekannten Peptide vom Erepsin leicht zerlegt werden. Nach Abderhalden können diese Unterschiede damit erklärt werden, daß es sich bei den sehr widerstandsfähigen Proteinen um die beständigere Form der Piperazinringe, bei den labileren Proteinen um labilere Piperazine handelt. Auf das Vorhandensein von labilen Stickstoffringen weisen besonders die Untersuchungen der anderen Forscher hin.

Zur Vertiefung der Erkenntnis über die Struktur der Eiweißkörper trugen dann wesentlich die Arbeiten von Willstätter bei, welche es

ermöglichen, die verschiedenen proteolytischen Enzyme auf dem Wege der Absorption durch reines Tonerdehydrat in einem ungewöhnlich hohen Reinheitsgrad herzustellen. Damit gelang es, genaueste Feststellungen über die Einwirkungen von Erespin, einem aus dem Darm isolierten proteolytischen Enzym, und von Trypsin auf die verschiedenen Proteine zu machen.

Für die Annahme peptidischer Bindungen im Eiweißmolekül spricht der Umstand, daß sich dieselben Abbaukörper (Aminogruppen und carboxylierte Gruppen) bilden, wie sie bei der Spaltung der einfachen Polypeptide entstehen. Aus den Piperazinringen haben sich durch Spaltung mit Erepsin und Trypsin diese Abbaustoffe dagegen nicht gewinnen lassen. Die Verwendung von, nach dem Willstätterschen Absorptionsverfahren gereinigten Enzymen, ergab, daß das Erepsin nur die einfachen Peptide, nicht aber Proteine höherer Struktur aufspaltet, und daß Trypsin aber nicht imstande ist, selbst die einfachsten Peptide zu zerlegen. Wird hingegen Trypsin durch die Enterokinase aktiviert, so erhält es die Fähigkeit, die strukturell hochstehenden Proteine zu zerlegen.

Auf Grund der neueren Arbeiten, welche sich wesentlich mit auf röntgenspektrographische Untersuchungen stützen, wird es wahrscheinlich gemacht, daß das Eiweißmolekül vorwiegend aus Polypeptiden, daneben aber, und vielleicht zum kleineren Teil, aus labilen Stickstoffringen besteht, daß es gleich wie die Stärke nicht aus einem großen Komplex von Molekülen zusammengesetzt ist, sondern aus verhältnismäßig einfachen Grundkörpern, welche in losem Zusammenhang eventuell unter gegenseitiger Salzbildung mit einander verbunden sind. Bei dem Seidenfibroin sind die strukturellen Verhältnisse augenscheinlich schon vollständiger geklärt; man nimmt bei diesem Protein an, daß die Grundsubstanz des hauptsächlich kristallinisch geformten Bestandteils ein Polypeptid-Anhydrid einfacher Struktur ist, und daß die Moleküle desselben miteinander durch sekundäre Valenzen verbunden sind. (Abderhalden, Herzog.)

An dem Aufbau der Eiweißstoffe sind danach Aminosäuren, Polypeptide und Polypeptidanhydride beteiligt. Es ist aber auch wahrscheinlich, daß Ammoniak als Baustein des Proteinmoleküls in Frage kommt, da es bei der Hydrolyse mit Säuren auftritt.

Den Albumosen und Peptonen, welche als Zwischenprodukte beim Eiweißabbau entstehen, wird eine einheitliche Struktur nicht zuerkannt, vielmehr hält man sie für Gemische von Grundkörpern und Polypeptiden oder deren Anhydride in wechselnden Verhältnissen. Sie haben somit gewisse Ähnlichkeit mit den Dextrinen, denen man nach den neuesten Forschungsergebnissen die Existenz als einheitliche Körper absprechen muß. Auf die Eigenschaften als Mischkörper weist nicht nur der Umstand hin, daß sie struktur- und dispersoidchemisch nicht definierbar sind, sondern auch die Tatsache, daß reine Peptidase Peptone nicht an-

greift, was der Fall sein müßte, wenn sie als Polypeptide anzusprechen wären, welche von Peptidase leicht zerlegt werden.

Die schärfere Charakterisierung der Eiweißstoffe ist durch Untersuchungen jüngsten Datums erheblich gefördert worden, nachdem es gelungen ist, durch besondere Behandlung Präparate von größerer Reinheit zu erhalten Unter anderem konnte die Frage, ob der Phosphorgehalt der Eiweißstoffe, welcher zwischen 0 und etwa 0,8% liegt, durch Verunreinigungen, etwa von Phosphatiden herrührend, veranlaßt ist, und durch Reinigungsverfahren vollständig entfernt werden kann, bei einzelnen der Eiweißstoffe im bejahenden Sinne gelöst werden; so z. B. bei dem Serumalbumin und -globulin, welches gleich wie das Eialbumin und Eiglobulin phosphorarm ist.

Die Entfernung des Phosphors gelingt durch Fällung mit Alkohol bei 4° C und Nachbehandlung bei gleicher Temperatur mit Alkohol und Äther. Bei dem Eialbumin und auch bei dem Kasein gelang die Entfernung des Phosphors auf diesem Wege nicht; auch keine Verminderung des Phosphorgehaltes. Bei dem Kasein ist es möglich gewesen, es in verschiedene Fraktionen mit verschiedenem Phosphorgehalt zu zerlegen, ohne dadurch die charakteristische Eigenart des Kaseins, welche in der Bildung eines unlöslichen Kalksalzes auf Zusatz einer Lablösung und eines löslichen Kalksalzes besteht, zu zerstören.

Auf Grund von besonderen Untersuchungsergebnissen an kristallisiertem Eialbumin, welche zur Darstellung von Präparaten mit, gegenüber der Ursprungssubstanz, etwas vermindertem Phosphorgehalt führten, und welche bei Aufbewahrung nahe dem Gefrierpunkte eine viele Jahre (12) lange Beständigkeit im Phosphorgehalt und in der Kristallisationsfähigkeit ergaben, nimmt S ö r e n s e n an, daß im Molekül des Eialbumin eine Phosphorgruppe enthalten ist, der Phosphor also nicht von Verunreinigungen herkommt.

Die Proteine zeigen gemäß dem Vorhandensein von Carboxyl- und Amidgruppen das Verhalten von amphoteren Elektrolyten, welche hydrolytisch leicht dissozierbar sind, und teils basischen, teils Säurecharakter besitzen können.

Auf Grund des Verhaltens gegenüber Lösungs- und Fällungsmitteln hat man die Proteine in bestimmte Gruppen eingeteilt, wobei indes gewisse Ungenauigkeiten noch nicht haben vermieden werden können, da es bisher nicht gelungen ist, bei den einzelnen vollständigen Reinheitsgrad zu erhalten; und somit noch nicht erwiesen ist, ob reine Stoffe oder verunreinigte vorliegen.

II. Allgemeines Verhalten.

Die Eiweißstoffe, welche in jedem tierischen und pflanzlichen Organismus vorkommen, bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Phosphor und Schwefel.

Kohlenstoff	50,3 —54,6%
Wasserstoff	6,5 — 7,3%
Stickstoff	15,0 —17,6%
Schwefel	0,5 — 2,2%
Phosphor	0,42— 0,85%
Sauerstoff	21,5 —23,5% [1]).

Der Hauptteil des Stickstoffs ist in Form von Aminosäurekomplexen vorhanden. Der Stickstoff läßt sich gasometrisch nach van Slyke nachweisen, wenn nach der Hydrolyse eines Proteins mit Säuren die gebildeten Aminosäuren mit salpetriger Säure behandelt werden, wobei der Stickstoff frei wird.

Der Schwefel der Proteine wird bei der hydrolytischen Spaltung mit Mineralsäuren als Zystin abgespalten. Auch Merkaptan, Schwefelwasserstoff, Thiomilchsäure und andere Schwefelverbindungen kommen als Spaltungsprodukte vor. Durch kochende Alkalien wird ein Teil des Schwefels als Schwefelalkali abgeschieden, der übrige Teil durch Schmelzen mit Alkali und Salpeter in Alkalisulfat übergeführt.

Salpetersäure oxydiert einen Teil des Schwefels zu Schwefelsäure. Der übrige Teil des Schwefels bleibt als Methylsulfosäure bestehen.



Von dem bei den Eiweißstoffen gefundenen Phosphorgehalt ist es noch ungewiß, ob er einen Bestandteil des Eiweißmoleküls, oder einen Teil der dem Eiweiß anhaftenden Verunreinigung bildet.

Die Eiweißstoffe stellen in getrocknetem Zustand ein weißes Pulver oder eine harte gelbliche, in dünnen Schichten durchscheinende bzw. durchsichtige Masse dar. In kristallinischer Form hat man Serumalbumin, Ovalbumin, Laktalbumin und Edestin hergestellt, doch sind diese Kristallisationen keine reinen chemischen Körper, sondern enthalten stets noch anorganische Bestandteile, welche aus dem Fällungsmittel herrühren. Eiweiß in kristallinischer Form findet sich namentlich in den Reserve-Eiweißstoffen pflanzlicher Organismen.

Sie sind frei von Geruch und Geschmack, erzeugen beim Verbrennen einen Geruch wie verbrannte Haare, lösen sich teils in Wasser, teils nur in salzhaltigen oder schwach alkalischen oder sauren Flüssigkeiten. Teils bleiben sie in allen diesen Lösungsmitteln unlöslich. Die Lösungen sind optisch aktiv und drehen die Ebene des polarisierten Lichtes nach links.

Als vielsäurige Basen und vielbasische Säuren sind die Eiweißstoffe amphotere Elektrolyten. Aus den neutralen Lösungen werden sie durch Neutralsalze ausgesalzen, ohne daß dabei eine Eigenschafts-

[1]) Hammarsten, Lehrbuch der physiologischen Chemie.

änderung eintritt. Auf Zusatz von Wasser zu den Salzlösungen werden sie wieder in Lösung gebracht. Ein und demselben Salz gegenüber verhalten sich die verschiedenen Eiweißstoffe verschieden.

Werden Salze der Schwermetalle zum Aussalzen verwendet, so vermag eine Verdünnung mit Wasser, oder eine Entfernung des Salzes auf dem Wege der Dialyse in vielen Fällen das Eiweiß nicht wieder in Lösung zu bringen, im Unterschied zu dem Vorgang des Aussalzens mit den oben angeführten Neutralsalzen. Die Ursache darf vielleicht in der zwischen dem Eiweiß und den Metallsalzen eingegangenen Absorptionsverbindung zu suchen sein. In manchen Fällen indes kann sich das ausgeschiedene Eiweiß in einem Überschuß der Salzlösung wieder auflösen.

Die Eiweißstoffe zählen zu den hydrophylen Kolloiden. Durch tierische Membran diffundieren sie nur in kleinen Anteilen oder gar nicht. Die Zwischenstufen, welche beim Eiweißabbau entstehen, und welche unter dem Namen Albumosen und Peptone zusammengefaßt sind, zeigen indes in verschiedener Hinsicht Übergänge zu echten Lösungen, was sich besonders in der geringeren Fähigkeit der Aussalzbarkeit, in der geringeren Ausfällung durch Alkohol sowie beim Kochen, in geringerer Viskosität und größerer Diffusionsfähigkeit kenntlich macht.

Die Beschaffenheit der Eiweißkörper ist in erster Linie von den Elektrolyten abhängig [1]). Da diese in Menge und Art vielfach wechseln, so wird es erforderlich, um bei Eigenschaftsbestimmungen stets mit einem gleich reinen und gleich beständigem Material zu arbeiten, die Eiweißstoffe elektrolytfrei zu machen, was vermittels der Dialyse und noch besser durch die Elektrodialyse erfolgt. Die isostabilen Eiweißkörper bleiben dabei in Lösung, während die isolabilen ausfallen. Die elektrolytfreien Eiweißkörper sind elektrisch geladen. Die elektrische Ladung kann wieder durch Einstellung der Eiweißlösung auf den isoelektrischen Punkt aufgehoben werden, in welchem positive und negative Ladungen gleich groß sind. Im isoelektrischen Punkt ist die Zahl der Eiweißionen, und damit die Viskosität auf ein Minimum eingeschränkt; die Fällbarkeit dagegen auf ein Maximum erhöht, so daß die Eiweißstoffe schon in geringsten Konzentrationen durch koagulierende Ionen fällbar sind. Bei der Einstellung auf den isoelektrischen Punkt ist zu beachten, daß die zugesetzte Säure nicht neue Salze bildet, was bei Verwendung von starken Säuren der Fall ist, sondern nur die saure Dissoziation des amphoteren Elektrolyten zurückdrängt.

Wird Eiweiß durch Alkohol ausgefällt, so findet wieder eine Lösung statt, wenn unmittelbar nach der Fällung eine Verdünnung mit Wasser erfolgt; eine Lösung tritt indes nicht ein, wenn eine längere Einwirkung

[1]) u. a. Handowsky, Bd. I. Oppenheimer, Handbuch der Biochemie, S. 567.

des Alkohols stattgefunden hat, da das Eiweiß verändert, bzw. denaturiert worden ist. Eine Denaturierung findet auch durch Säuren, Alkalien, Äther, Chloroform u. a. Mittel statt.

Desgleichen tritt auch eine Denaturierung beim Erhitzen von wäßrigen Eiweißlösungen ein, wobei sich die verschiedenen Eiweißstoffe bezüglich der für die Denaturierung in Frage kommenden Temperaturen verschieden verhalten. Die Denaturierung geht der Gerinnung bzw. Koagulation voraus. Je nach der Beschaffenheit der Lösung ist die Koagulationstemperatur für ein und denselben Eiweißstoff verschieden. Werden Eiweißlösungen in Neutralsalzen verwendet, so beobachtet man jeweils bei den einzelnen Eiweißstoffen bestimmte feststehende Koagulationstemperaturen.

Durch die Koagulation werden die Eiweißstoffe in Wasser, Lösungen von Neutralsalzen, verdünnten Säuren und Alkalien bei gewöhnlichen Temperaturen unlöslich. Eine Lösung erfolgt indes durch stärkere Säuren und Alkalien bei erhöhten Temperaturen. Geronnene Eiweißstoffe entstehen beim Kochen der Maischen und Würzen, und in geringen Mengen auch beim Kochen von Bier. Sie sind es, welche teils für sich allein, teils in Verbindung mit Gerb- und Bittersäure den Bruch beim Würzekochen hervorrufen, wobei im Fall der Nichtverwendung von Hopfen etwa 5%, bei Verwendung von Hopfen in Mengen von 400—600 g und mehr je Hektoliter 7—10% des gesamten Gehaltes an Eiweißstoffen ausfallen. Hierzu zählen auch die in den Samen (u. a. auch in Gerste, Weizen usw.) vorhandenen Eiweißkörper, soweit sie unlöslich sind. Beim Mälzen und Maischen nur zum Teil in Lösung gebracht, verbleiben sie in der Hauptsache in den Trebern.

Eisenhydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Kieselsäure absorbieren Eiweiß, und zwar unter bestimmten Bedingungen fast quantitativ. Gleich wie dieses Verhalten zur quantitativen Eiweißbestimmung verwendet wird, eignet sich auch eine andere Methode dazu, welche auf der Fällung einer Emulsion von mit Mastix vermischter Eiweißlösung durch geringe Elektrolytmengen beruht (Rona und Michaelis).

Die Eiweißstoffe, welche ein Molekulargewicht zwischen 4000 und 10 000, in der Form des kristallinischen Serumalbumins sogar ein Molekulargewicht von 34 000 besitzen, haben eine große Bedeutung als Schutzkolloide für andere in Suspension befindliche Kolloide.

Die in den tierischen Organismen vorkommenden Eiweißstoffe werden „native" Eiweißstoffe genannt.

Für die Charakterisierung der Eiweißstoffe sind verschiedene Fällungs- und Färbungsreaktionen von Bedeutung.

In neutraler oder schwach saurer Lösung werden sie bei Gegenwart genügender Menge von Neutralsalz durch Alkohol ausgefällt.

Gesättigte Lösungen von Ammonsulfat und Magnesiumsulfat dienen ebenfalls als Fällungsmittel; nicht minder andere Neutralsalze wie

Natriumchlorid und Natriumsulfat bei ausreichender Konzentration und in Gegenwart freier Essig- und Salzsäure.

Metallsalze, wie Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, neutrales und basisches Bleiazetat, Kupfersulfat fällen ebenfalls Eiweiß. Auf diesem Verhalten beruht die Verordnung von Milch bei Vergiftungen mit Metallsalzen.

Eine Fällung erfolgt durch Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure bei gewöhnlichen Temperaturen. Dieses Nachweises bedient man sich unter anderem bei der Prüfung des Harns auf Eiweiß (Hellersche Probe).

Wird eine neutrale, bzw. erst zu dem Zweck neutralisierte Eiweißlösung, welcher, falls sie salzfrei oder salzarm ist, etwa 1% Natriumchlorid zuzufügen ist, zum Kochen erhitzt, und dann mit etwas Säure, z. B. Essig- oder Salpetersäure versetzt, so tritt eine vollständige Koagulation ein.

Eiweiß wird ferner gefällt durch Phosphorwolframsäure oder Phosphormolybdänsäure bei Gegenwart freier Mineralsäuren; durch Kaliumquecksilberjodid oder Kaliumwismutjodid bei Gegenwart von Salzsäure; durch Ferrocyankalium in essigsaurer Lösung; durch Gerbsäure in essigsaurer Lösung und bei Gegenwart von Neutralsalzen.

Quecksilberchlorid gibt bei Gegenwart von etwas salpetriger Säure einen Niederschlag, welcher sich beim Kochen schnell rot färbt (Millonsche Reaktion).

Tropfenweiser Zusatz von verdünnter Kupfersulfatlösung erzeugt in einer alkalischen Eiweißlösung eine, mit steigendem Sulfatzusatz zunehmende Verfärbung von rötlich zu violettblau (Biuretreaktion). Die Reaktion ist indes kein ausschließliches Reagenz auf Eiweißstoffe; auch bestimmte Diamine zeigen sie.

Mit konzentrierter Schwefelsäure und Zucker in geringen Mengen erzeugen die Eiweißstoffe eine rote, mit konzentrierter Salzsäure eine violette Farbe.

Konzentrierte Salpetersäure gibt beim Kochen gelbgefärbte Lösung, bzw. gelbe Ausscheidung und es entsteht durch Übersättigung mit Ammoniak oder Alkalien eine orangegelbe Verfärbung (Xanthoproteinreaktion).

In konzentrierter Lösung führt die Einwirkung zu nietrierten und oxydierten Spaltungsprodukten (Oxalsäure, Nitrobenzoesäure, Phenylessigsäure, Pikrinsäure u. a.).

Mit Halogenen (Chlor, Brom, Jod) entstehen Verbindungen von Halogen-Proteinen, bei welchen die Halogene in verschiedener Form gebunden sind.

Starke Alkalilösungen führen durch Einwirkung auf konzentrierte Eiweißlösungen zur Bindung von Alkalialbuminaten. Durch konzentrierte Säure entstehen Azidalbuminate. Bei der hydrolytischen Auf-

spaltung durch Säure, Alkalien oder proteolytische Enzyme, entstehen Albumosen, Peptone, Peptide, Aminosäuren und schließlich Ammoniak. Bei der Hydrolyse mit Säuren entstehen hauptsächlich optisch aktive Aminosäuren, bei der Hydrolyse mit Alkalien hauptsächlich inaktive.

a) Einfache Proteine[1]**.**

1. Eigentliche Eiweißstoffe.

Albumine (Serumalbumin, Laktalbumin, Ovalbumin),
Globuline (Fibrinogen, Serumglobuline, Edestin u. a.),
Gluteline
Prolaminel (Hordein u. a.),
Phosphorproteine (Nukleoalbumine und Lezithalbumine) (Ovovitellin, Kasein u. a.),
Koagulierte Eiweißstoffe
Histone
Protamine

2. Albumoide oder Proteinoide.

Keratine,
Elastin,
Kollagen, Glutin, u. a.

3. Abbauprodukte einfacher Proteine.

Alkali- und Azidalbuminate,
Albumosen, Peptone, Polypeptide,
Aminosäuren

b) Zusammengesetzte Proteine (Proteide).

Glykoproteide (Muzinsubstanzen, Ichthulin u. a.),
Nukleoproteide.
Chromoproteide, (Hämoglobin, Hämozyanin)

III. Die einzelnen Eiweißstoffe.

A. Einfache Proteine.

1. Eigentliche Eiweißstoffe.

Albumine (Serum-, Ov-, Laktalbumin). Sie lösen sich in Wasser, werden durch Metallsalze und starke Zusätze von Mineralsäuren ausgefällt. Beim Kochen gerinnen sie, wenn Neutralsalze zugegen sind. Aus wäßrigen Lösungen, welche mit Kochsalz oder Magnesiumsulfat gesättigt sind, scheidet sie Essigsäure aus. Hauptsächlich im Tierreich vertreten, finden sie sich im Pflanzenreich weniger reichlich.

Globuline. Sie lösen sich in verdünnten Neutralsalzlösungen,

[1]) Hammarsten: Lehrbuch der physiol. Chemie.

aus denen sie wieder nach reichlichem Zusatz von Wasser ausgefällt werden. Löslich sind sie auch in Wasser bei Gegenwart von wenig Säure oder Alkali, werden aber bei der Neutralisation wieder ausgefällt. Bei Sättigung von neutralsalzhaltigen Lösungen mit Magnesiumsulfat oder Natriumchlorid werden sie mehr oder weniger vollständig gefällt, so daß diese Methode zur Trennung von Globulinen und Albuminen verwendet werden kann. Sie enthalten im allgemeinen nicht unter 1% (1,6—2,2%) Schwefel, und stehen damit den Albuminen nach. Im übrigen sind scharfe Unterschiede zwischen Globulin und Albumin nicht vorhanden. Die in den Samen und Knollen vorkommenden Proteine bestehen zum großen Teil aus Globulinen. Zu ihnen zählen auch das Edestin aus Hanfsamen und Gerste, Legumin aus Erbsen.

Gluteline. Sie machen einen erheblichen Bestandteil der Proteine der Cerealien aus. Leicht löslich sind sie in sehr verdünnten Säuren und Alkalien, unlöslich aber in allen bekannten neutralen Lösungsmitteln. Der bekannteste Vertreter dieser Gruppe ist das Glutelin des Weizens, welches einen wesentlichen Bestandteil des Klebers darstellt.

Zu den Prolaminen, welche nur in den Samen vorkommen, zählen Hordein aus Gerste, Gliadin aus Weizen, und Zein aus Mais; sie sind in Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien löslich, in Wasser und Salzlösungen aber unlöslich.

Phosphorproteine. Sie sind phosphorhaltig und stehen damit den Nukleoproteiden nahe, unterscheiden sich von ihnen aber dadurch, daß sie beim Abbau phosphorreiche, eiweißhaltige Pseudonukleinsäuren, und keine Purinbasen liefern. Durch Phosphorylierung lassen sich aus Aminosäuren, Peptonen und Albumosen Phosphorproteine aufbauen. Zu den Phosphorproteinen, bzw. zu den Nukleoalbuminen gehört unter anderen das Kasein, welches durch Labferment bei Gegenwart löslicher Kalksalze als Adsorptionsverbindung mit Kalziumphosphaten zur Gerinnung gebracht wird.

Histone, basische Eiweißstoffe, hat man aus Spermatozoen von Fischen sowie aus roten Blutkörperchen der Vögel gewonnen. Sie sind besonders reich an Arginin und Lysin.

Protamine, ebenfalls basische Eiweißstoffe, sind in Spermatozoen von Fischen in Verbindung mit Nukleinsäure gefunden worden. Sie liefern bei der Spaltung hauptsächlich Diaminosäuren und namentlich immer in reichlichen Mengen Arginin. Sie gelten als die einfachsten Eiweißstoffe bzw. als die Kerne der Proteine.

2. Albumoide oder Proteinoide.

Es sind das Eiweißstoffe, welche meistens gegen chemische Einwirkungen sehr widerstandsfähig sind, und sich namentlich in den tierischen Haut- und Gerüstgebilden finden. Besonders kommen sie in Haaren, Wolle, Nägeln, Hörnern, Federn, in der Schalenhaut von

Eiern und im Knochengewebe vor. Es gehören dazu: Keratine (in Haaren, Wolle, Nägeln usw.), Elastin (im Bindegewebe, besonders im Nackenbande höherer Tiere), Kollagen (im Knochen-, Knorpel- und Bindegewebe), Leim oder Glutin, welcher aus dem Kollagen durch längeres Kochen entsteht, und Fibroin (in der Rohseide). Als besonders schwefelhaltig gelten die Keratine.

3. Abbauprodukte einfacher Proteine.

Durch Einwirkung hochkonzentrierter Alkalilösungen auf konzentrierte Eiweißlösung entsteht Alkalialbuminat, welches eine feste Masse bildet, und sich in schwach gesäuertem Wasser wieder löst. Durch Neutralisation mit Alkali wird es wieder gefällt. Einwirkung verdünnter Lauge auf verdünnte Eiweißlösungen führt zur Bildung von löslichem Alkalialbuminat, welches auch wieder nach der Neutralisation ausfällt.

Durch Einwirkung von Säuren, z. B. überschüssiger konzentrierter Salzsäure, auf Eiweiß entstehen Lösungen von Azidalbuminaten, welche bei Neutralisation ebenfalls wieder fällbar sind. Während sich die Alkalialbuminate auch in Wasser, welchem kohlensaurer Kalk zugesetzt ist, lösen, gehen die Azidalbuminate dabei nicht in Lösung. Fast unlöslich sind beide auch in reinem Wasser und verdünnten Kochsalzlösungen.

Albumosen, Peptone und Polypeptide.

Als Albumosen und Peptone bezeichnete man bisher Eiweißstoffe, welche bei der proteolytischen Enzymspaltung, wie auch bei der hydrolytischen Aufspaltung mit Säuren oder Alkalien entstehen, und Eigenschaften aufweisen, welche in gewisser Hinsicht denen der echten Eiweißstoffe nahekommen.

Als charakteristisch für die Albumosen galt neben der Biuret-Reaktion, daß wäßrige Lösungen durch Salpetersäure, Essigsäure, Ferrozyankalium bei Zimmertemperatur gefällt werden, und daß die Fällungen beim Erwärmen sich wieder lösen, beim Abkühlen von neuem entstehen. Auch die Fällung durch Zinksulfat und Ammonsulfat in gesättigter Lösung galt als bezeichnend für Albumosen und wird zur Trennung gegenüber Peptonen, welche dabei nicht gefällt werden, benutzt, nachdem alles native Eiweiß durch Kochen gefällt ist. Kennzeichnend für die Peptone war die Fällbarkeit durch Phosphorwolframsäure, die Nichtfällbarkeit durch Eisenammoniakalaunlösung, die mit Ammonsulfat gesättigt ist. Das unterschiedliche Verhalten gegen Ammonsulfat berechtigt indes nicht zur Beweisführung für die Existenz der Albumosen, da verschiedene Abbauprodukte des Eiweiß, welche in die Gruppe der Polypeptide fallen, gleichfalls noch die Eigenschaft haben, von Ammon gefällt zu werden.

Lösungen von Albumosen, welche mit Kochsalz gesättigt werden, geben auf Zusatz von Säure, welche ebenfalls mit Kochsalz gesättigt

ist, fast vollständig den Albumosengehalt in Form von Ausfällungen ab. Bezüglich all dieser Reaktionen verhalten sich die Peptone völlig anders. Albumosen sowohl wie Peptone lösen sich in Wasser schnell und vollständig, werden durch Kochen, auch in schwach sauren Lösungen, nicht gefällt. Alkohol fällt beide Eiweißstoffe, die Fällungen sind aber reversibel. Die Diffusionsfähigkeit ist bei Albumosen geringer als bei Peptonen.

Albumosen sowohl wie Peptone haben mit den nativen Eiweißstoffen Fällbarkeit durch ammoniakalisches Bleiazetat, Quecksilberchlorid, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid in salzsaurer Lösung, Gerbsäure in essigsaurer Lösung, Pikrinsäure in organisch-saurer Lösung gemeinsam, geben auch die gleichen Farbenreaktionen.

Die älteren Auffassungen über Albumosen und Peptone lassen sich auf Grund späterer Forschungen nicht mehr aufrechterhalten. Nach diesen meinte man, unter den Albumosen 2 Gruppen, die primären Albumosen und die sekundären, unterscheiden zu können. In die erste Gruppe reihte man ein: die Heteroalbumose, die in Wasser unlöslich, dagegen löslich in verdünnter Salzsäure ist, und die Protalbumose, die in Wasser und Salzlösung löslich ist. In die zweite Gruppe sind Dysalbumose und Deuteroalbumose einzureihen. Die beiden Gruppen unterscheiden sich voneinander dadurch, daß die primären Albumosen durch Salpetersäure in salzfreier Lösung, durch Kupfersulfat und in mit Kochsalz gesättigter Lösung durch Kochsalz gesättigte Essigsäure, durch Ferrozyankalium und Ammonsulfat vollständig gefällt werden, die sekundären Albumosen dagegen durch Ammonsulfat, Kupfersulfat und Kochsalz nicht, durch Salpetersäure in salzhaltigen Lösungen aber fällbar sind.

Doch diese Einteilung hält den neuesten Forschungen nicht mehr Stand, denen zufolge die Existenz der verschiedenen Albumosen und Peptone als einheitliche Körper verneint werden muß, wie namentlich aus der Untersuchung der bei der vollständigen hydrolytischen Spaltung gebildeten Körper hervorgeht. Auch eine scharfe Abgrenzung zwischen den Begriffen Albumosen und Peptone ist danach ebensowenig angängig, wie die Festlegung der Begriffe als einheitliche Körper, da die als Albumosen und Peptone bezeichneten Substanzen in allen Abstufungen von Albuminaten abwärts bis zu den letzten Gliedern der echten Peptone vorkommen.

Eine Reindarstellung der verschiedenen, in die Gruppen der Albumosen und Peptone fallenden Körper, hat sich bisher noch nicht ermöglichen lassen, es gilt aber als ziemlich sicher, daß es Polypeptide und ihre Anhydride sind, welche in verschiedenem Gemenge miteinander diese beiden Gruppen bilden.

Daß es sich dabei nicht um einfache Gemische von Polypeptiden handelt, geht aus der Widerstandsfähigkeit der Albumosen und Peptone

gegen Peptidase hervor, welcher die Fähigkeit zukommt, die Polypeptide anzugreifen, welche aber nicht imstande ist, die Albumosen und Peptone zu zerlegen. In dieser Hinsicht sind sie den Protaminen vergleichbar, welche ebenfalls durch Peptidase nicht angegriffen werden.

Gewonnen aus Eiweiß durch Einwirkung von Pepsin stellen sie Abbaustufen dar, welche unterschiedlich von den nativen Eiweißstoffen einerseits, von den Polypeptidstufen anderseits, wahrscheinlich aus Körpern oder Körpergemischen bestehen, welche noch unangetastete Grundkörper und Derivate von verschiedenen Assoziationsstufen des hochmolekularen Eiweiß enthalten.

Polypeptide sind säureamid-artig verknüpfte Aminosäuren. Von den Dipeptiden und Tripeptiden sind sie bis zu vielfachen Polypeptiden hergestellt. Ausgehend von der Einwirkung von Halogen-Azylverbindungen (z. B. Chlor-Azethyl-chlorid = $ClCH_2COCl$) auf Aminosäuren lassen sich, unter nachträglicher Einwirkung von Ammoniak, Dipeptide herstellen, aus diesen dann in analoger Weise Tri-, Tetra- usw. Peptide kettenartig aufbauen.

Polypeptide entstehen anderseits aus Proteinen durch Abbau vermittels Hydrolyse mit Säuren, Alkalien bzw. proteolytischen Enzymen.

Aminosäuren.

Die Aminosäuren lassen sich in folgende Gruppen einteilen:

Aminosäuren der aliphatischen Reihe.

Monoamino-Monokarbonsäuren:

- Glykokoll; Aminoessigsäure,
- Alanin; α-Aminopropionsäure,
- α-Aminobuttersäure,
- Valin; α-Aminoisovaleriansäure,
- Leuzin; α-Aminoisobutylessigsäure,
- Isoleuzin; β-Methyläthyl - α-Aminopropionsäure,
- Norleuzin; α-Amino-n-Kapronsäure
- Serin; α-Amino-β-oxypropionsäure,
- Zystein; α-Aminothiomilchsäure, das Disulfid desselben; Zystin.

Monoaminodikarbonsäuren:

- Asparaginsäure; Aminobernsteinsäure,
- Glutamin; Aminoglutarsäure,
- Oxyglutaminsäure.

Diamino-monokarbonsäuren:

- Lysin; Diaminokapronsäure,
- Arginin; Guanidin-α-Aminovaleriansäure.

Aminosäuren der aromatischen Reihe.

- Phenylalanin (Phenyl-α-Aminopropionsäure)
- Tyrosin (Para-Oxyphenyl-α-Aminopropionsäure).

Aminosäuren der heterocyclischen Reihe.

Prolin; α-Pyrrolidincarbonsäure,
Oxyprolin,
Tryptophan; Indylalanin,
Histidin; Imidazyl-alanin.

Die Aminosäuren sind amphoterer Natur mit Ausnahme von Diaminosäuren (Lysin, Arginin), welche basischen Charakter besitzen, und der Dikarbonsäuren (Asparaginsäure, Glutaminsäure), welche saurer Natur sind. Mit Basen und einer Reihe von Neutralsalzen bilden einige charakteristische kristallinische Salze, einige werden durch Ammonsulfat, andere durch Natriumchlorid ausgesalzen; mit Alkohol bilden sie Ester.

Die Umwandlung der Aminogruppe in die Methylengruppe durch Formaldehyd wird nach Sörensen zur Bestimmung der Aminosäuren benutzt, gemäß der Formel:

$$R\,CH\,N\,H_2\,COOH + H\,COH = R\,CH\,N\,C\,H_2\,COOH + H_2O$$

Formoltitration mit Phenolphtalein oder Tymolphtalein als Indikator). Durch Methylierung entstehen Betaine (z. B. Trimethylglykokoll = Betain):

$$\begin{array}{l} CH_2 \text{———} N\,(CH_3)_3 \\ | \qquad\qquad | \\ CO \text{———} O \end{array}$$

Aminosäuren gehen unter Abspaltung von CO_2 in Amine über:

$$(R\,CH\,N\,H_2\,COOH \xrightarrow{-CO_2} R\,C\,H_2\,N\,H_2).$$

Aus diesen bilden sich unter Abspaltung von Ammoniak Alkohole

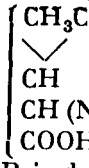
$$(R\,CH_2\,N\,H_2 + H_2O = R\,CH_2\,O\,H + NH_3).$$

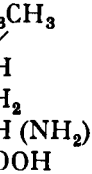
Glykokoll, $CH_2\,(NH_2)\,COO\,H$, bildet farblose Kristalle in größeren Tafeln bzw. Nadeln von süßem Geschmack. Bei der Zersetzung mit Bakterien kann Essigsäure entstehen. Es ist leicht in Wasser löslich.

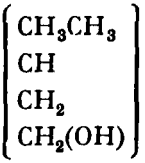
Alanin, $CH_3\,CH\,(NH_2)\,COOH$, von kristallinischer Struktur (Nadeln oder schief rhombische Säulen), ist leicht in Wasser löslich. Es besitzt ebenfalls süßen Geschmack, und liefert bei bakterieller Zersetzung Propionsäure. Durch Oxydation bildet sich Milchsäure $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CHOH \\ COOH. \end{matrix}\right.$

Während α-Aminobuttersäure, $\left\{\begin{matrix} CH_3CH_2 \\ CH\,(NH_2) \\ COOH \end{matrix}\right\}$, welche in perlmutterglänzenden Blättchen kristallisiert, noch einen süßen Ge-

schmack besitzt, ist Valin, in Kristallblättchen kristallisierend, nur schwach süß und zugleich etwas bitter.

Das Valin,  entsteht in größeren Mengen bei der Aufspaltung besonders von Kasein und Edestin. Bei der bakteriellen Zersetzung entsteht aus der Aminobuttersäure Buttersäure, aus dem Valin neben anderem Isovaleriansäure. Bei der Vergärung durch Hefe unter Zusatz von Zucker und anorganischen Nährsalzen liefert es Isobutylalkohol, wobei Kohlensäure und Ammoniak, welcher von der Hefe wieder assimiliert wird, abgespalten werden.

Leuzin.  Es bildet einen Hauptbestandteil bei der Spaltung sowohl tierischer wie pflanzlicher Proteine. Dem Leuzin, das u. a. in der Schafwolle, in den Hautabsonderungen usw. vorkommt, wird z. B. der üble Geruch des Schweißfußes, welcher aus Zersetzungsprodukten entsteht, und zum Teil der üble Geruch von altem Käse zugeschrieben. Sofern es in reinem Zustand gewonnen wird, was indes bei der Herstellung aus tierischen Produkten im allgemeinen nicht möglich ist, stellt es weißglänzende sehr dünne Blättchen oder auch Kugeln bzw. Knollen von radial gruppierten Blättchen dar. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, ebenfalls in kaltem Alkohol, leichter dagegen in heißem Wasser. Es schmeckt fade und leicht bitter. Alkalien und Säuren lösen es leicht. Beim Erhitzen mit Alkali und bei der Fäulnis bildet sich neben Ammoniak vor allem Valeriansäure. In Zuckerlösung bildet Hefe aus

Leuzin den Isoamylalkohol. 

Isoleuzin, von F. Ehrlich zuerst aus Melasseentzuckerungslaugen isoliert, ist bei der Darstellung schwer von Leuzin zu trennen. Es kristallisiert in Blättchen bzw. Stäbchen, löst sich leichter als Leuzin in Wasser und schmeckt bitter und zusammenziehend. Bei der Vergärung durch Hefe bei Gegenwart von Zucker entsteht aus ihm Amylalkohol.

Norleuzin, welches in sechsseitigen drusenförmigen Blättchen kristallisiert, besitzt im Unterschied zu den beiden anderen Leuzinen einen schwach süßen Geschmack und ist schwer in Wasser löslich, unlöslich in Äthyl- und Methylalkohol.

Serin kristallisiert in Prismen oder Tafeln, löst sich ziemlich leicht in Wasser, besitzt einen süßen Geschmack, und geht bei der Oxy-

dation mit salpetriger Säure in Glyzerinsäure $\begin{pmatrix} CH_2OH \\ CHOH \\ COOH \end{pmatrix}$ über.

Zystin kommt in Harnsteinen vor. Es ist in Wasser, Alkohol, Äther, Essigsäure unlöslich, dagegen in Oxalsäure, Mineralsäuren, Alkalien und deren Karbonaten löslich.

Asparaginsäure, (Aminobernsteinsäure $= \begin{matrix} COOH \\ CH\,NH_2 \\ CH_2 \\ COOH) \end{matrix}$

Sie löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser; besitzt ausgesprochene saure Reaktion und sauren Geschmack. Sie kristallisiert in rhombischen Prismen, und ist im Pflanzenreich sehr verbreitet. Sie hat große Bedeutung als Nährstoff für die Pflanzen, und somit auch für die Hefe, und stellt einen der Hauptgrundkörper dar, aus denen sich die Eiweißstoffe aufbauen.

Glutaminsäure, $\begin{matrix} COOH \\ CH\,NH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \\ COOH \end{matrix}$

In sehr reichen Mengen entsteht sie bei der Spaltung von animalischen und in noch größeren Mengen bei der des vegetabilen Eiweiß. Sie bildet rhombische Tetraeder bzw. Kristalle in Form kleiner Blättchen. In Alkohol und Äther ist sie unlöslich, in Wasser ziemlich schwer löslich, und zeigt saure Natur; sie besitzt einen sauren, charakteristischen Geschmack. Als Baustoff für die Proteine hat die Glutaminsäure große Bedeutung.

Oxyglutaminsäure ist in Wasser sehr leicht löslich und kristallisiert in dicken Prismen.

Lysin, $\begin{matrix} CH_2(NH_2) \\ (CH_2)_3 \\ CH\,(NH_2) \\ COOH \end{matrix}$

ist nicht kristallinisch, in Wasser leicht löslich, und alkalischer Natur. In kleinen Mengen ist es aus Gliadin und Hordein gewonnen, in größeren Mengen aus Legumin.

Arginin, $\begin{matrix} & NH_2 \\ (HN)\,C< & \\ & NH\,CH_2 \\ & (CH_2)_2 \\ & CH\,(NH_2) \\ & COOH \end{matrix}$

Es bildet sich in sehr reichlichen Mengen aus den Protaminen, ferner aus dem Edestin und Legumin. Es kristallisiert in rosettenartigen drusigen Tafeln, ist in Wasser leicht zu einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit löslich, in Alkohol indes fast unlöslich.

Phenylalanin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$

Es bildet kleine glänzende Blättchen; ist schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich, und besitzt einen schwach bitteren Geschmack. Mit konzentrierter Salpetersäure gekocht, zeigt es Gelbfärbung (Xanthoproteinreaktion).

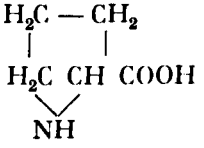
Tyrosin, $C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot COOH$

Es bildet einen der Hauptbestandteile beim Eiweißabbau, und findet sich besonders reichlich bei gewissen alten Käsearten. In seidenglänzenden Nadelbüscheln kristallisierend, ist es sehr schwer in Wasser löslich, und geht bei der alkoholischen Gärung in Tyrosol (Paraoxyphenyl-Äthylalkohol:

$C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$ über.

Es zeigt die Xanthoprotheinreaktion.

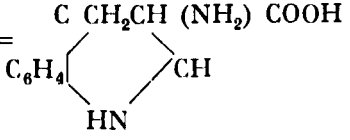
Prolin =



Es entsteht in erheblichen Mengen bei der Eiweißspaltung, vor allem bei der Spaltung von Gliadin und Hordein. Es löst sich leicht in Alkohol und Wasser und schmeckt süß.

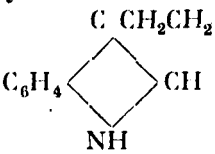
Oxyprolin. Die wäßrige Lösung zeigt süßen Geschmack. In Alkohol ist es sehr schwer löslich.

Tryptophan =



Es kristallisiert in seidenglänzenden rhombischen bzw. sechsseitigen Blättchen, ist in heißem Wasser leicht, in kaltem nur schwierig, und in Alkohol wenig löslich. Die wässrige Lösung hat einen bitteren Geschmack.

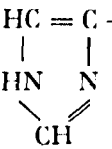
Bei Zusatz von Chlor- und Bromwasser nimmt es eine rosarote Farbe an. (Tryptophanreaktion.) Durch Hefe in Zuckerlösung bildet es Tryptophol (β-Indoxyläthylalkohol =



Bei aerober Fäulnis bildet sich aus Tryptophan neben Indolessigsäure Indol und Skatol; bei anaerober Fäulnis entsteht Indolpropionsäure.

Das Indol, welches Exkrementengeruch besitzt, ebenso wie das mit intensivem Fäkalgeruch behaftete Skatol, finden sich namentlich bei Eiweißfäulnis im Magen, Darm und Eiter.

Histidin,



kristallisiert in Nadeln bzw. Tafeln, ist in Wasser leicht löslich, und ist von alkalischer Natur. Es gibt die Biuretreaktion.

B. Proteide.

Als Proteide werden solche Proteine bezeichnet, welche bei gelinder Hydrolyse neben Eiweißstoffen und deren Abbauprodukten auch noch Stoffe liefern, welche nicht eiweißartiger Natur sind. Letztere sind entweder Kohlehydrate, oder Nukleinsäuren oder Farbstoffe. Sie zerfallen in drei Gruppen: Glykoproteide, Nukleoproteide und Chromoproteide.

1. Die Glykoproteide liefern bei ihrer Zersetzung Kohlehydrate als nicht eiweißartige Komponenten. Einige von ihnen sind frei von Phosphor, andere sind phosphorhaltig. Zu den phosphorfreien Glykoproteiden zählen die Muzinsubstanzen und Chondroproteide. Bei ihrer Spaltung entsteht ein Aminozucker; aus den Muzinsubstanzen das Glukosamin, aus den Chondroproteiden das Chondrosamin.

Die Muzinlösungen stellen schleimige fadenziehende Massen dar. Sie bilden die schleimigen Absonderungen von Schleimdrüsen und -häuten bei gewissen Tieren und deren Organen.

Die Chondroproteide liefern bei der Spaltung kohlehydratgepaarte Ätherschwefelsäure = Chondroitinschwefelsäure. Vertreter dieser Gruppe bilden wesentliche Bestandteile des Knorpels, des Bindegewebes, der Knochen usw.

Außer bei diesen Proteiden hat man indessen auch bei einigen echten Eiweißstoffen, wie Ov- und Serumglobulin, Ov- und Serumalbumin, Albuminen der Pflanzen, Kohlehydratgruppen festgestellt, aber meist nur in geringen Mengen.

2. Die Nukleoproteide liefern bei der Hydrolyse Eiweiß und Nukleinsäure. Sie finden sich hauptsächlich als Bestandteile in den Zellkernen, kommen auch in den Samen der Pflanzen und besonders im Embryo vor. Meistens sind sie in Salzform in Verbindung mit Histonen oder Proteinen vorhanden. Die Nukleoproteide zeigen das Verhalten von schwachen Säuren, und haben mit den Eiweißstoffen dieselben Reaktionen gemeinsam. In Wasser sind sie nicht löslich, dagegen in verdünnten Alkalien, aus deren Lösung sie durch Essigsäure ausgefällt werden. Sie denaturieren leicht. Beim peptischen und schwachen Säureabbau entstehen Nukleine (eiweißärmere Nukleoproteide), welche indes gegenüber den nativen Nukleoproteiden und ihrem Phosphorgehalt von 0,5—1,6% einen Phosphorgehalt von 5% und mehr enthalten. Die Nukleine verhalten sich wie stärkere Säuren und geben die Biuret- und Millonsche Reaktion. Sie sind sehr wenig in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Aus wäßrigen oder schwach alkoholischen Lösungen nehmen sie begierig Farbstoffe auf.

Die Nukleinsäuren sind Verbindungen von Phosphorsäure und Kohlehydrat mit Purin- bzw. Pyridinbasen. Man unterscheidet einfachen Nukleinsäure oder Mononukleotide, und echte Nukleinsäuren oder Polynukleotide. Die einfachen enthalten nur eine Purin- oder Pyrimidinbase, die Polynukleotide dagegen mehrere, meistens 4 (Tetra-Nukleotide). Von den Purinbasen kommen Hypoxanthin, Guanin und Adenin, von den Pyrimidinbasen aus den tierischen Nukleinsäuren Thymin und Zytosin, aus den vegetabilischen neben Zytosin noch Urazyl vor.

Am eingehendsten mit sind die Hefenukleinsäuren untersucht. Sie werden als Tetranukleotid angesehen, bei welchem Pentose mit Adenin, Guanin, Zystin und Urazyl verbunden ist. Das in den Nukleinsäuren verkuppelte Kohlehydrat ist bei den pflanzlichen Nukleinsäuren d-Ribose (Pentose), bei den tierischen ein noch nicht ganz sicher ermitteltes Hexakohlehydrat. Das Nuklein der Hefe enthält in erster Linie d-Ribose, soll aber auch eine Ketohexose enthalten. Aus der Hefenukleinsäure hat man dann auch die einfachen Nukleinsäuren, die Guanylsäure und die Adenylsäure dargestellt.

Bei vollständiger Hydrolyse zerfallen die Nukleinsäuren in Phosphorsäure, Kohlehydrate und Purin- bzw. Pyrimidinbasen. Wird eine Pentose-Nukleinsäure unter bestimmten Bedingungen (z. B. Erhitzen im Autoklaven) hydrolisiert, so spaltet sich nur die Phosphorsäure ab, während das Kohlehydrat (Pentose) mit der Purin- bzw. Pyrimidinbase bestehen bleibt. Man bezeichnet diese glykosidartige Bindung zwischen Pentose und Purinbase als Pentoside oder Nukleoside. Die Bindung wird bei der Hydrolyse mit Säuren in Pentosen und Purinbasen aufgespalten.

Die Pyrimidinnukleoside lassen sich schwerer als die Purinnukleoside aufspalten. Von den Pyrimidinnukleosiden soll das Uridin (glykosid-

artige Verbindung zwischen Pentose und Urazyl) in der Hefenukleinsäure vorkommen. Aus letzterer hat man auch durch Hydrolyse mit Ammoniak die 4 einfachen Nukleotide, welche die Purinbasen Guanin, bzw. Adenin, und die Pyrimidinbasen Zytosin und Urazyl enthalten, aufgespalten, auch eine Adenin-Hexose gewonnen. Ebenso gelang es, durch besondere Behandlung Dinukleotide und Trinukleotide abzuspalten.

Durch Poly-Nukleotidasen werden die Polynukleotide in Mononukleotide, durch Nukleotidasen die Mononukleotide in Phosphorsäure und Nukleoside, und durch Nukleosidasen die Nukleoside in Purinbasen und Kohlehydrat aufgespalten.

3. Chromoproteide. Hierzu gehören Hämoglobin, kristallisierender Blutfarbstoff, welches bei der Aufspaltung in Eiweiß (94% Globin), und einen eisenhaltigen Farbstoff, Hämochromogen, sowie in kleine Mengen von flüchtigen Fettsäuren zerfällt, und Hämozyanin, ein kupferhaltiger Blutfarbstoff.

IV. Allgemeiner enzymatischer Abbau[1]).

Der enzymatsche Eiweißabbau vollzieht sich in Abschnitten, in welchen nicht dieselben, sondern verschiedene Fermente wirksam sind. Unter der Bezeichnung „Tryptase" verstand man anfänglich das proteolytische Enzym, welches sowohl die Kernbindungen lockert, als auch dieselben spaltet, und die gebildeten Zwischenstufen, wie Peptone und Polypeptide zum größten Teil weiter in Aminosäuren und darüber hinaus auflöst. Erkannt wurde auch schon, daß nicht in jedem Fall die Aufspaltung über die ganze Stufenleiter hinweg erfolgt, daß vielmehr Abbauprodukte entstehen, welche trypsinfest bleiben.

Die Spaltung der Peptone und der Albumosen wird den Peptasen zugeschrieben. Auch die Polypeptidspaltung kam ihnen zu. Dieselbe Fähigkeit wie die polypeptidspaltenden Enzyme besitzen auch die Ereptasen (Darm- und Pankreasereptase).

Für die Aufspaltung der Amide und der Aminosäuren sorgen dann schließlich wieder besondere Fermentgruppen, welche diese einfachen Spaltstücke des Eiweißabbaues unter Abtrennung von Ammoniak und Kohlensäure desaminieren.

Unter der Gruppe der „Pepsinasen" faßte man diejenigen Proteasen zusammen, welche erst deutlich oberhalb ph 4 spalten und optimal bei ph 1,7—2 wirken, in dessen Bereich weder die Tryptasen noch andere Proteasen abzubauen vermögen. Auch ging ihnen die Fähigkeit ab, die Peptone aufzuspalten.

Die Forschungen der letzten Zeit haben die Kenntnisse über die Spaltung des Eiweiß durch Enzyme wesentlich erweitert. Der Begriff

---

[1]) Oppenheimer: Lehrbuch der Enzyme.

„Tryptase" ist klarer definiert. Die Gruppe der „Peptasen" ist in die der „Peptidasen" übergeleitet.

Auf Grund dieser neueren Forschungsergebnisse vollzieht sich der Eiweißabbau unter der Wirkung von Fermenten in folgender Weise:

Er setzt mit der Hydrolyse des hochmolekularen Aggregates ein, und geht dann unter der Wirkung verschiedener Fermentgruppen in die weitere Desassoziation der gebildeten Umwandelungsstoffe, bis zur Bildung von Grundkörpern, über. Für den enzymatischen Abbau kommen verschiedene Enzyme in Frage, welche ihrer Angriffskraft auf die ursprünglichen Eiweißstoffe bzw. deren Abbaustufen entsprechend in bestimmte Gruppen eingeteilt werden.

Die ursprünglichen Proteine bzw. den eigentlichen Eiweißkern greifen die Proteasen an; die Peptidasen nur die Polypeptide, die sie zu freien Aminosäuren aufspalten, während die Amidasen die Amide angreifen und Ammoniak abspalten.

a) Proteasen.

Auf Grund der Arbeiten von Waldschmidt-Leitz[1]) macht die Auffassung, wonach der enzymatische Abbau des Proteinaggregates sich in der Weise vollzieht, daß nach vorangehender Hydratisierung des Aggregates Spaltungen der Grundkörper eintreten, mehr der neueren Platz, wonach Spaltungen gleich schon im ersten Angriff entstehen, und Desaggregationen sich dann spontan vollziehen. Nicht wirken zwei unterschiedliche Fermente in zwei Abschnitten, sondern eines bewirkt den Zerfall bis zu den Polypeptiden. Es hydrolysiert, worauf von selbst die Desaggregierung eintritt.

Die den Eiweißkern angreifenden Enzyme umfassen die Gruppe der Tryptase, Pepsinase, Labferment, Proteasen tierischer Gewebe und pflanzlicher Säfte, u. a. Hefen und Mikroben.

Nicht alle nativen Proteine werden durch Proteasen (Pepsinasen, Tryptasen) angegriffen, namentlich verschiedene Gerüst- und Schleimsubstanzen widerstehen dem Abbau.

Der Pepsinase kommt eine stärkere Wirkungskraft zu, als der Tryptase, wie daraus zu ersehen ist, daß gewisse Albumine gegen Trypsin allein sehr widerstandsfähig sind, nach kurzer Vorbehandlung mit Pepsin aber leicht abgebaut werden. Die Abbauwirkung der Tryptase geht allerdings auch weiter als die der Pepsinase.

Die als Proteasen bezeichneten Stoffe stellen, soweit sie nach früheren Bereitungsmethoden hergestellt sind, keine reinen Präparate dar. Sie enthalten bzw. enthielten neben den eigentlichen Proteasen stets auch noch Anteile an Peptidasen. Erst auf Grund des Willstätterschen

[1]) Waldschmidt-Leitz: Die Enzyme.

Adsorptionsverfahrens ist es gelungen, sie rein darzustellen. Infolge dieser Eigenschaft als zusammengesetztes Enzym wurde ihnen denn auch irrtümlicherweise die Fähigkeit zugeschrieben, das Eiweiß und die Polypeptide bis zu den Aminosäuren zu spalten. Der reinen Tryptase geht aber diese Fähigkeit ab. Sie spaltet nur bis zu den Polypeptiden, greift diese aber nicht an, ebensowenig wie das Pepsin des Magens, die Pepsinase.

Die Wirkungen der Tryptase, Pepsinase und der Gewebe- bzw. Pflanzensäfte-Proteasen sind auf bestimmte Reaktionen der Reaktionsflüssigkeit eingestellt. Pepsinase wirkt am günstigsten beim ph von etwa 2; Tryptase beim ph von etwa 8; die Gewebe- bzw. Phlanzenproteasen wirken am günstigsten bei etwa 5. Im ersteren Falle tritt Affinität zwischen dem Enzym und Kation-Eiweiß; bei der Tryptase zwischen Enzym und Anion-Eiweiß, und bei den Gewebe- bzw. Pflanzenproteasen zwischen diesen und dem Isoelektrischen Eiweiß ein.

Tryptase ist das eigentlich eiweißspaltende Ferment des Trypsins, des proteolytischen Ferments der Bauchspeicheldrüse, welches im Unterschied zu früherer Auffassung einen Sammelbegriff darstellt, und ein Gemisch mehrerer Fermentgruppen bildet. Die eine Gruppe umfaßt die eigentlichen Proteasen, die andere die Peptidasen. Tryptase, sofern sie nicht kinasiert ist, greift nur Peptone und gewisse Protamine unter Abbau bis zu den Polypeptiden an. Kinasierte Tryptase greift dagegen die meisten nativen Proteine an, besonders leicht Kasein, Glutin, Fibrin. Durch Trypsinverdauung aus Eiweiß (Fibrin) hergestellte Peptone sind indes gegen weitere Zerlegung durch Tryptase sehr widerstandsfähig. Gewisse Albumine (Serum-, Ovalbumin), selbst rohes Hühnereiweiß, bleiben indes gegen tryptische Angriffe sehr widerstandsfähig. Noch widerstandsfähiger zeigt sich lebendes Gewebe. Die größte Widerstandsfähigkeit wird mit besonderen strukturellen Eigenschaften des lebenden proteolytischen Gewebes in Verbindung gebracht, neben denen noch besondere Faktoren (Hemmungskörper, Schleimhüllen, Antifermente) mitwirken.

Als Antifermente sind bestimmte Körper nicht aufzufassen, vielmehr handelt es sich bei den Antifermentwirkungen um Hemmungen, welche teils dadurch entstehen können, daß Fermente an andere Körper, namentlich Proteine adsorbiert werden, teils dadurch, daß die entstandenen Spaltkörper die fermentative Wirkung aufheben.

Eine besondere Stütze für diese Annahme glaubt man in der Tatsache zu finden, daß eine kurze Vorverdauung durch Pepsin, und auch eine Hitzekoagulation die Aufspaltung des nativen Eiweiß durch Tryptase in schnellster Weise ermöglicht, was für die Auffassung spricht, daß es sich um die Lösung besonderer hochaggregierender Bindungsformen handelt.

Die Wirkungen der Tryptase werden durch gewisse Neutralsalze, durch native Proteine und ihre ersten Abbauprodukte, wie Peptone

und Peptide, ferner durch Kolloide gehemmt. Von den Salzen sind es besonders die Kalksalze, welche beim Abbau fester Proteine hemmende Wirkung ausüben. Gelöste Proteine werden durch Neutralsalze hingegen nicht beeinflußt. In schwach alkalischer Lösung wird Tryptase bei 35° C unwirksam, in saurer Reaktion aber fast bis zu 60° C noch wirksam erhalten. Die günstigste Wirkung vollzieht sich in einem ph-Bereich zwischen 8 und 10 (Alkalität).

Frisch gewonnenes Trypsin des Pankreassaftes ist unwirksam. Wird indes die Drüsensubstanz der Alterung überlassen, so tritt Aktivierung ein, welche innerhalb einer Stunde den Höhepunkt ihrer Wirksamkeit erreicht. Sie ist die Folge der Wirkung eines Kofermentes, der Kinase, welche im Gewebe der Pankreasdrüse in Form ihrer Vorstufe, der Prokinase, enthalten ist. Aus dieser entsteht die Kinase durch die Wirkung des peptischen Enzyms (Erepsin).

Die vermittels der Willstätterschen Adsorptionsmethode durch Azetonfällung gewonnene Kinase verliert beim Erhitzen auf ca. 50° C an Wirksamkeit und wird durch Kochen völlig inaktiviert.

Das Pepsin des Magensaftes stellt die am häufigsten vorkommende Vertreterin der unter der Gruppe Pepsinasen zusammengefaßten Proteasen dar. Als Absonderung der Magenschleimhaut läßt es sich in fast chemisch reinem Zustand gewinnen, und stellt ein in Wasser, verdünnten Säuren, verdünnten Salzlösungen lösliches Pulver dar, welches durch Alkohol, Ammonsulfat wieder ausgefällt wird. Als saurer Körper verbindet es sich mit basischen Eiweißstoffen, und wird an alle festen Proteine gebunden, was als Mittel dient, um es unter Vermittlung von Elastin aus dem Magensaft zu gewinnen. Die saure Eigenschaft läßt auch die Bindung an andere basische Stoffe zu. Quantitativ bindet es sich z. B. an Tonerde.

Je nach der Reaktion der Lösung tritt die Schädigung beim Erhitzen unterschiedlich auf. Im sauren Bereich erfolgt sie später als im Bereich näher der Neutralzone. Im ersteren Falle erweist sich das Pepsin bei 40° C noch ziemlich beständig, dagegen in einem Bereich oberhalb ph 5 schon erheblich geschwächt und bei etwa 65° C unwirksam. Die Maximalwirkung wird beim ph von etwa 2 erreicht. Sie hält bei einer Temperatur von 45—50° C und einem ph von 1,6 eine Stunde lang an, ehe eine Abschwächung eintritt. Unterschiede bestehen auch insofern, als die verschiedenen Proteine gemäß ihrer verschiedenen Ionisierungsfähigkeit verschieden angreifbar sind.

Angegriffen werden vom Pepsin die nativen Eiweißstoffe, auch Histone, die meisten Keratine, Elastin; nicht aber Protamine und Peptone. Vorbehandlung mit Pepsin erleichtert den Angriff durch Trypsin, und führt auch zu vollständigerer Verdauung. Andererseits übt eine Vorverdauung durch Trypsin günstigen Einfluß auf die Nachverdauung durch Pepsin aus. Auf koagulierte Eiweißstoffe äußert sich die Pepsin-

wirkung je nach der Art der Eiweißstoffe verschieden: Beim Kasein der Milch wird die Verdauung gehemmt; bei Eieralbumin erschwert.

Die Salze äußern sich auf die Pepsinwirkung entsprechend ihrem Ionisierungsvermögen. Den entscheidendsten Einfluß hat dabei der Säureanteil (Anion), der sich entsprechend der Höhe deshalb hemmend äußert. Die Wirkung der Salze ist aber eine günstige, wenn bei geringem Salzgehalt die Reaktion statt nach der sauren Seite von ph 4 an sich nach der alkalischen Seite zuneigt.

Kolloidale Metalle schädigen. Metallpulver verhalten sich verschieden: Nickel schädigt nicht, Eisen und Kobalt schwach, Kupfer und Zink stark.

Die Pepsinverdauung kann Hemmungen unterliegen. Die Ursachen derselben sind indes nicht genau bekannt. Teils ist man geneigt, Antikörper anzunehmen, teils sieht man sie in der Schleimhaut des Magens, bzw. im Muzin (Schleimprotein).

Pepsin wird als solches nicht von der Magendrüse ausgeschieden, vielmehr erfolgt die Sekretion in Form einer Vorstufe, des Pepsinogen bzw. Propepsins. Eine Überführung in Pepsin geschieht erst durch verdünnte Säuren, welche das unwirksame Pepsinogen aus seinen Bindungen freimachen.

Im rückläufigen Sinne können Vorgänge stattfinden, indem aus Peptonlösungen durch Proteasen Eiweißfällungen hervorgerufen werden, welche als eine Art Eiweißaufbau anzusprechen sind, in ihren wirklichen Ursachen aber noch der Aufklärung bedürfen, namentlich auch in bezug auf etwaige Mitwirkung von Ferment.

Die Proteasen pflanzlicher Gewebe und Säfte spielen eine Hauptrolle im Haushalt der Natur. Bezüglich der Fermente der Gewebe und auch der keimenden Samen war es lange Zeit ungewiß, ob sie außer den Peptidasen bezw. den früheren Peptasen auch noch Pepsinasen enthalten. Bezüglich des Vorkommens von Tryptase war man allerdings schon sicher, daß eigentliche Tryptasen nicht vorhanden sind.

In dem Papayotin und dem Bromelin, dem aus Melonen bzw. Ananas gewonnenen proteolytischen Enzym, hat man indes eine Protease festgestellt, welche den Tryptasen ähnelt. Von diesen Proteasen, denen auch andere aus Milchsäften, von verschiedenen Pflanzen gewonnen, zuzuzählen sind, beansprucht besonders Papayotin (auch Papain genannt) Beachtung, da ihm eine sehr kräftige verdauende Wirkung auf Fleisch zugeschrieben wird. Bemerkenswert ist auch die große Hitzebeständigkeit und Verdauungsförderung bei Temperaturen, welche an den Siedepunkt bald heranreichen (80—90° C), über deren übertriebene Vorstellungen nach Willstätters Untersuchungen indes anders geurteilt werden muß. Die starke proteolytische Wirkungssteigerung bei hohen Temperaturen wird von letzterem mit der Angriffserleichterung durch Hitzekoagulation erklärt. Bei diesem Ferment,

(Papayotin), dessen Optimalwirkung beim ph um 5 liegt, wurde zum ersten Male, und zwar durch Vines (1877) die stark beschleunigende Einwirkung von Blausäure (HCN) auf die proteolytische Spaltkraft festgestellt. Während Papayotin, welches nur Proteine angreift, und zwar nur die leicht angreifbaren und schon denaturierten (Fibrin, Gelatine, koaguliertes Ovalbumin), die genuinen Proteine aber nicht, vermag das durch HCN und H_2S aktivierte Papain als ein neues Ferment auch Protamine und Peptone aufzuspalten.

Im ruhenden Samen finden sich Proteasen im inaktiven Zustand, der erst bei der Keimung unter der Wirkung von Säuren bzw. sauren Phosphaten gelöst wird. Die ölführenden Samen sind nach Vines reicher an Proteasen als die stärkehaltigen. Vines hält sie für Pepsinasen. Zu erwähnen ist namentlich das eiweißspaltende Enzym in Gerste, Weizen, Hafer bzw. in den daraus hergestellten Malzen.

Bezüglich der Natur der Proteasen sind die Untersuchungsergebnisse nicht eindeutig. Teils hat man in Getreidesamen gleichzeitig tryptische und pepsinartige Fermente, teils nur tryptische bzw. den Tryptasen ähnliche, und in den Leguminosen mehr nur pepsinartige Fermente gefunden.

In der Gerste ist eine Pepsinase vorhanden, welche in saurer Lösung am stärksten wirkt, pflanzliches und Milcheiweiß leicht abbaut, Eiereiweiß aber gar nicht angreift, Serumeiweiß nur in koaguliertem Zustande. Die Pepsinase findet sich vergesellschaftet mit Ereptase, deren Abtrennung bisher noch nicht durchgeführt worden ist. Das Temperaturoptimum dieser, noch erepsinhaltigen Pepsinase, liegt nach Wahl um 30° C, nach anderen um 45° C herum, und ist nach Sörensen bei einem ph von etwa 5 am wirksamsten; nach Fernbach bei Gegenwart von primären Phosphaten. Das Vorhandensein von Tryptase wird verneint.

Die Samenproteasen üben nur eine schwache Angriffskraft auf die Proteine in Samen und Geweben aus.

Die Hefezelle enthält Proteasen, welche indes nicht die Fähigkeit besitzen, aus der lebenden Zelle herauszutreten, und erst dann durch die Zellwand diffundieren, wenn eine Abtötung z. B. durch Chloroform erfolgt. Das anfänglich unter dem Namen Tryptase bzw. Endotryptase bezeichnete Enzym, aus dem Buchnerschen Hefepreßsaft durch Hahn und Geret dargestellt, wirkt optimal bei 40—45° C und am kräftigsten bei schwach saurer Reaktion, verdaut abgesehen vom Hefeeiweiß leicht Gelatine, Kasein, Eialbumin, Fibrin. Es ist ein Zymasegift und vernichtet dieses Enzym in kurzer Zeit. Die Giftwirkung wird durch Antifermente, welche u. a. auch im Hefepreßsaft vorhanden sind, aufgehoben. Eine Schutzwirkung übt gekochter Preßsaft aus, die sich auch auf Gelatine und Kasein erstreckt. Lipasen, sowie Kochen unter Druck, zerstören das Antiferment.

Das in bisherigen Arbeiten als Tryptase bezeichnete Enzym, dessen günstigste Wirkung in schwach saurer Lösung liegt, das bei neutraler Reaktion, noch stärker bei alkalischer Reaktion gehemmt wird, stellt neuesten Untersuchungen zufolge keinen einheitlichen Körper dar. (Seiner Wirkung im sauren Bereich nach hätte es auch nicht der Gruppe der Tryptase zugezählt werden dürfen; daß es geschah, ist wohl dem Umstande zuzuschreiben, daß das Enzym das Eweiß weit aufspaltet.)

Der englische Botaniker Vines, der die Kenntnis von den proteolytischen Enzymen der Hefe erweiterte, kam abweichend von Hahn, welchem es schon gelang, das Enzym frei von Invertase zu gewinnen, zu der Auffassung, daß die Endotryptase der Hefe aus 2 verschiedenen Enzymen besteht; die Peptase (Pepsinase), welche in 2%iger Kochsalzlösung leicht, in Wasser schwer löslich ist, löst Fibrinflocken auf; die Ereptase, in Wasser leicht löslich, spaltet die Polypeptide.

Dernby[1]) nimmt dann weiterhin die Untersuchungen über die proteolytischen Enzyme der Hefe auf, und gelangt zu dem Ergebnis, daß 3 Enzyme vorhanden sind: Tryptase, Pepsin und Ereptase. Er fand, daß bei der Autolyse, bei der Reaktion von ph 6,9—7,2 nur ein Teil des Hefeeweiß gespalten und fast vollständig zu Aminosäuren abgebaut wurde; bei der Autolyse mit einem ph von 3,9 dagegen das ganze Eiweiß in Pepton abgebaut, und nur ein kleiner Teil zu Aminosäuren weitergespalten wurde. Die 3 Enzyme charakterisiert er genauer und stellt dabei fest, daß die Tryptase, deren Optimum beim ph 7 liegt, Gelatine, Kasein und Witte Pepton leicht verdaut, Eialbumin und Hefeneiweiß aber nicht spaltet; das Pepsin, welches bei 4,5 optimal wirkt, genuine Eiweißstoffe zu Peptonen abbaut, und die Hefenereptase, deren Optimum bei ph 7,8 liegt, einfache Peptide schnell zu Aminosäuren aufspaltet und mit dem Darmerepsin Ähnlichkeit besitzt.

Unter Benutzung der Tonerde als Adsorbens, und fußend auf der Beobachtung, daß die Alterung des Hefeautolysats das Erepsin zerstört, die anderen proteolytischen Wirkungen aber nicht vernichtet, kommt nun Willstätter[2]) in jüngster Zeit zu der Feststellung, daß außer dem Erepsin nur eine Protease vorhanden sei, und diese als eine pflanzliche Tryptase anzusprechen ist. Ein geeigneteres Verfahren fand er noch in der Behandlung von Hefe mit Essigester, wobei in wenigen Minuten vollständige Verflüssigung eintritt. Im Laufe einer 24 Stunden dauernden Autolyse, welche anfänglich unter Zusatz gleicher Mengen Wasser und unter ständiger Neutralisation der sich bildenden Säure vor sich ging, wurde mehrmals der Saft von dem Rückstand

[1]) Biochem. Zeitschrift 1917, S. 107.
[2]) Zeitschrift f. physiolog. Chemie 1926, S. 250.

getrennt, die Tryptase durch Tonerde aus saurer Lösung adsorbiert, und durch sehr verdünntes Ammoniak aus den Adsorbaten herausgelöst. Sie ist von großer Beständigkeit und wirkt optimal bei 40—50° C. Von der tierischen Tryptase unterscheidet sie sich dadurch, daß die optimale Wirkung bei einem ph von 5—6 liegt; daß Fibrin, Gelatine, Pepton, nicht aber genuines Eieralbumin gespalten wird.

Dem aktivierten Papayotin kommt sie sehr nahe; abweichend von ihm läßt sie sich aber durch HCN nicht mehr aktivieren.

In Pilzen verschiedener Art, sowie in Bakterien, finden sich ebenfalls Proteasen, welche im Zelleib gebunden, erst mit dem Absterben (Autolyse oder Abtötung) frei werden, bei größeren Massen aber auch aus den nach dem Buchnerschen Verfahren gewonnenen Zellsäften zu isolieren sind. In ihrer Wirkung sind sie sehr verschieden, z. B. verdauen die einen Elastin, Keratin, andere nur Fibrin, Gelatine. Den freigemachten Proteasen, welche in die umgebenden Nährböden einwandern, ist es zuzuschreiben, daß das Eiweiß derselben aufgespalten und für die Ernährung der lebenden Zellen zugänglich gemacht wird. Die Proteasen der Bakterien sind durch eine große Widerstandsfähigkeit gegen Hitze gekennzeichnet. Einige vertragen selbst kurzzeitige Kochtemperatur, und noch mehr dann, wenn Gelatine als Schutzstoff zugegen ist. Besonders heben sich dabei Bac. prodigiosus und pyocyaneus hervor. Die Proteasenwirkung wird auch hier, wie bei den Proteasen tierischer und höher-pflanzlicher Natur, durch Antifermente gehemmt.

Die Gerinnung der Milch, das Käsen, wurde bis vor kurzem einem Ferment, dem Labferment, zugeschrieben. Eingehendere Untersuchungen, an denen besonders Hammersten ausschlaggebend beteiligt ist, machen es indes gewiß, daß die Gerinnung nicht eine unmittelbare Wirkung des Fermentes ist. Die Wirkung dieses Fermentes, für das nunmehr auch eine andere Bezeichnung, Chymase bzw. Chymosin vorgeschlagen worden ist, besteht in der Umwandlung des natürlichen Phosphorproteids der Milch (Kaseinogen) in Kasein. Das durch Aggregatverkleinerung gebildete Kasein behält dabei fast dieselbe chemische Zusammensetzung wie das Kaseinogen, nur daß es etwas kalkärmer ist. Es unterscheidet sich indes von der Stammform darin, daß es bei Gegenwart von Kalksalzen schon bei Zimmertemperatur ausflockt, während beim Kaseinogen erst durch Erhitzen oder nach sehr langer Zeit eine Ausflockung einsetzt. Die Ausflockung erfolgt in Form von Adsorptionsverbindungen mit den Kalziumphosphaten, und ist bei der Gerinnung der Milch nur eine Nebenerscheinung der eigentlichen Chymasewirkung. Die als Protease anzusprechende Chymase besitzt nur eine schwach abbauende Wirkung. Sie ist nur imstande, leicht angreifbare Proteine, wozu besonders das Kaseinogen gehört, anzugreifen. Die günstigste Wirkung erfolgt bei einem ph von 5—6.

Als selbständige Protease findet sich die Chymase im Magen vom

neugeborenen Kalb oder Schaf. Mit fortschreitendem Wachstum der Tiere wandelt sie sich in normales Pepsin um, welches je nach der Reaktion der Magenflüssigkeit abbaut; bei stark saurer Reaktion peptonisiert, und bei schwach saurer Reaktion (ph 5—6) auf Kaseinogen nur schwach (labend) einwirkt.

Gleich dem Lab des Kälbermagens übt auch Pankreassaft und eine Reihe von Pflanzensäften infolge ihres Gehaltes an Proteasen schwach peptolytische, mit Gerinnung verbundene Wirkung aus.

Hemmend auf die Gerinnung wirken gleich wie bei anderen Proteasen auch wieder gewisse Antikörper, so auch die Kolloide, aber auch das Kaseinogen selbst als Kolloidkörper wirkt hemmend auf die Ausflockung des Kaseins.

b) Peptidasen (Peptasen).

Unter Peptasen faßte man diejenigen proteolytischen Enzyme zusammen, welche die aus dem ersten Angriff der genuinen Proteine entstandenen kleineren Aggregate weiterspalten. Den Abbau der Albumosen, Peptone, der Polypeptide schrieb man ihnen zu. Auch hatten sie die Fähigkeit, die Protamine, die Histone und teilweise auch das Kasein abzubauen. Der auf Anregung von Abderhalden geprägte Name ist infolge der durch die jüngste Zeit erbrachten Neuforschungen bezüglich des Wirkungskreises dieser Gruppe fallen gelassen und durch die Bezeichnung „Peptidasen" bzw. „Ereptasen" ersetzt.

Als Peptidasen werden nunmehr Enzyme bezeichnet, welche nur Polypeptide aufspalten, nicht aber höher aggregierte Komplexe des Eiweißabbaus bzw. Eiweißmoleküls.

Die Peptidasen finden sich in den Sekreten von Menschen und Tieren und in den pflanzlichen Säften, u. a. im Malz; besonders reich daran ist die Hefe. Der Nachweis der Existenz dieser Enzyme, von denen besonders das Erepsin der Pankreasdrüse und des Darmsaftes große Bedeutung für die Aufspaltung der Polypeptide zwecks Verdaulichmachung beansprucht, konnte erst durchgeführt werden, nachdem unter Benutzung Willstätterscher Methoden durch Waldschmidt-Leitz eine Trennung von den stets in Gemeinschaft damit vorkommenden tryptischen Proteasen gelang. Die nach früheren Methoden stets trypsinhaltigen Präparate waren die Ursache, daß man die Natur dieser Enzymgruppe nicht richtig deutete. Der Gehalt an Tryptase täuschte die Eigenschaft, Peptone usw. anzugreifen, vor.

Pankreasdrüsen geben das Erepsin leicht her, wenn bei einem ph 4,7 eine besonders bereitete Tonerde zugesetzt wird, wobei das Erepsin zur Bindung kommt, und Ammoniak es dann aus dem Adsorbat wieder frei macht.

Bei der in saurer Lösung vorgenommenen Adsorption des Hefetrypsins durch Tonerde wird dagegen das Erepsin nur in geringem Maße

mitadsorbiert. Durch Ammoniak wird das Trypsin aus dem Adsorbat gewonnen. Jüngsten Untersuchungen zufolge ist die Wirkung des Erepsins der Hefe auf die Spaltung einfacher Dipeptide beschränkt, und wird deshalb als Hefe-Dipeptidase bezeichnet werden müssen.

Fraktionierte Adsorption des Trypsins mit geringen Mengen Tonerde bindet aber nur Trypsin, und läßt Erepsin unberührt. Dieser Weg diente zur Trennung des Erepsins, welches, im Unterschied zur Erepsindarstellung aus Pankreas, bei den fraktionierten Adsorptionen, in Lösung verblieb.

Wenn Hefesaft mit Kaolin behandelt wird, findet eine Adsorption der Peptidasen statt, aus der eine Glykokollösung bei neutraler Reaktion die Peptidase wieder eluiert. Gleichzeitig erfolgt eine Aktivierung des Peptidaseenzyms. Erklärt wird diese Zunahme (Regeneration) nach A. Fodor[1]) in folgender Weise:

Bei der Adsorption wird zuerst die an den genuinen Träger vergesellschaftete Peptidase gebunden, und damit eine Lockerung zwischen diesem und dem aktiven Bestandteil des Enzymkomplexes hervorgerufen. Das führt nun zur weiteren Angliederung des aktiven Bestandteiles an Abbaustoffe des Proteins, welche neben dem Protein im Zellsaft vorhanden sind. Diese Bindungsform, welche als eine zymolabile im Unterschied zu der zymostabilen Bindungsform (Protein — aktiver Bestandteil) bezeichnet wird, besitzt eine erhöhtere Aktivität als letztere.

Die die hefeproteolytischen Enzyme stets begleitende Invertase wurde in der Weise abgetrennt, daß 1—1 1/2 Stunden nach beginnender Vergiftung durch Essigester bzw. Toluol der verflüssigte Teil abgetrennt, durch Ansäuren mit Schwefelsäure das Hefeeiweiß ausgefällt, und damit das Invertin, an Eiweiß gebunden, ausgeschieden wurde. Bei dieser kurzzeitigen Autolyse findet eine Lösung von Trypsin und Erepsin nicht oder nur in unbedeutendem Umfange statt. Sie vollzieht sich erst bei dem weiteren autolytischen Fortgang. Aus dem Eiweißniederschlag wird das Invertin durch verdünnte Essigsäure herausgelöst.

Das Hefeerepsin ist mit dem Erepsin des Pankreas und des Darmsaftes ziemlich identisch. Insofern aber besteht zwischen ihm und den tierischen Erepsinen ein Unterschied, als ersteres Tripeptide und Tetrapeptide schon nicht mehr zu lösen vermag. Für die Lösung dieser wird man besondere Peptidasen (Polypeptidasen) anzunehmen haben, welche aus den Peptidketten die Dipeptidmoleküle abspalten. Das Darmerepsin führt dagegen zur Abspaltung von Aminosäuren.

Das Hefeerepsin wirkt optimal bei ph 7,8. Beim ph 4,0 und beim ph 9,3 wird es innerhalb einer Stunde fast vollständig zerstört.

Zur Trennung des Erepsins vom Trypsin eignet sich namentlich frisches Hefeautolysat. Beim Altern desselben geht das Hefeerepsin

[1]) Zeitschrift f. physiol. Chemie 1927, S. 167, 202.

zugrunde, das Trypsin dagegen nicht. Selbst nach Monaten behält das tryptische Enzym in Autolysaten, welche mittels Essigester oder Toluol und Neutralisation erhalten wurden, einen großen Teil seiner Wirksamkeit; auch bei schwach saurer Reaktion der Autolysate, was indes mit den Dernbyschen Feststellungen insofern nicht übereinstimmt, als dieser eine derartige Beständigkeit nicht fand.

Scharfe Unterscheidung zwischen den Funktionen der eigentlichen Proteasen und Peptidasen lassen sich auf Grund neuester Forschungen im Gegensatz zu vorhergehenden Auffassungen nicht aufrechterhalten. Auch die eigentlichen Proteasen sind imstande, Peptidbindungen zu spalten.

c) Amidasen.

Die Spaltung der Säureamide, der Purinbasen und der Aminosäuren wird wiederum durch eine besondere Gruppe von Fermenten durchgeführt, welche mit dem Namen Amidasen belegt ist. Diese Enzyme, welche als Stoffwechselfermente eine entscheidende Rolle spielen, lösen die Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff.

Von den Amidasen, welche Säureamidbindungen lösen, sind besonders das Histozym, durch welches die Hippursäure in Glykokoll und Benzoesäure, die Asparaginase, das Asparagin spaltende Enzym, und die Urease, welche den Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt, bekannt.

Die Asparaginase und Urease kommen u. a. im keimenden Samen, Schimmelpilzen und Hefen vor. Besonders reich an Urease sind die Sojabohnen.

Ein spezifisch d-Arginin spaltendes Ferment, die Arginase findet sich u. a. auch in der Hefe. Diesen Enzymen, welche die vielfach im Tier- und Pflanzenreich vorkommenden Amide zerlegen, ist die Bildung von Ammoniak im keimenden Samen, bei der Autolyse der Hefe und Autolyse von Samen zuzuschreiben. Die das Guanin und Adenin spaltenden Enzyme sind die Guanase und Adenase. Sie desaminieren die Purine und erzeugen Xanthin und Hypoxanthin.

Enzyme, welche Aminosäuren desaminieren, sind bisher nicht einwandfrei festgestellt worden.

d) Nukleasen.

An dem Abbau der Phosphorproteide sind ebenfalls verschiedene Fermentgruppen beteiligt, welche auch wieder stufenweise den Abbau vollziehen. Trypsin und Pepsin vermögen die Phosphorproteide nur unvollkommen abzubauen; Erepsin kann ihn weiterführen. Den wirksameren Abbau vollziehen indes Enzyme, welche in dem Sammelbegriff Nukleasen zusammengefaßt sind.

Den ersten Angriff vollführen die Polynukleotidasen. Sie teilen die Polynukleotide in einfache Nukleotide auf.

Die Nukleotidasen (Esterasen) zerlegen die einfachen Nukleotide in Phosphorsäure und in glykosidartige Verbindungen zwischen Kohlehydrat und Purin- bzw. Pyridinbasen (Nukleoside genannt). Die Nukleosidasen (Glykosidasen) zerlegen die Nukleoside, die glykosidartigen Verbindungen zwischen Kohlehydrat bzw. Purin- bzw. Pyrimidinbasen, in die Grundbestandteile Kohlehydrat, Purin bzw. Pyrimidin.

V. Abbau der Stickstoffkörper in der Mälzerei.

a) Die Stickstoffkörper in Gerste (und Weizen).

Die Stickstoffaufnahme des Kornes beginnt schon im frühen Stadium und setzt sich bis zur Erreichung der Vollreife fort. Die Amin- und Amidstoffe kondensieren sich, ohne daß dabei Peptone und Albumosen entstehen, zu löslichen, und weiter zu unlöslichen Proteinen. Der Zustand der Vollreife ist erreicht, wenn dieser Aufbauvorgang zum Abschluß gekommen ist. Geht alsdann weiter die Vollreife in die Tot- und Überreife über, so setzt umgekehrt der Abbau ein, mit dem dann wieder eine Rückwanderung der aus den unlöslichen in die löslichen und wanderungsfähigen niederen Abbaustufen übergegangenen Stickstoffkörper verbunden ist.

In ausgereiften trockenen Gersten sind Albumosen nicht vorhanden; können aber dann vorkommen, wenn während der Ernte ungünstige Witterungsverhältnisse geherrscht haben. Die Vollreife hindert indes nicht, daß bei der Lagerung selbst solcher Gersten Wandlungen sich vollziehen, die sich namentlich auf die Kondensation von geringen Mengen Albumin I in Albumin II erstrecken.

Im Korn ist der Stickstoff ungleich verteilt. Die Randzellen und die der Querfurche zunächst liegenden Zellen sind relativ am stickstoffreichsten. Noch reicher daran ist der Keimling. An der Spitze und an der Basis sind deshalb die größten Mengen Stickstoff angehäuft [1]).

Von den drei das Gerstenkorn zusammensetzenden Gebilden enthält die Spelze mit 3,4 %den geringsten, und der Embryo mit 20—30%, bezogen auf das entsprechende Gebilde, den höchsten Gehalt an Eiweiß, während das Endosperm mit 10—13% in der Mitte liegt. Auf 100 Teile des gesamten Korngewichts bezogen, entfallen indes auf das Endosperm etwa 82%, auf den Embryo 15%, auf die Spelze 3%.

Von dem Stickstoffgehalt sind 10—26% in Wasser löslich, wovon

---

[1]) Jalowetz untersuchte eine Gerste, welche einen Eiweißgehalt von 11,7% hatte, und fand, daß in dem Spitzenende 14,4%, in der Mitte 11,2%, und im Keimende, wo der sehr eiweißreiche Keimling sitzt, 17,7% Eiweiß enthalten waren. Die Enden waren in ein Viertel der Kornlänge, von den Enden gerechnet, abgetrennt. Zeitschrift f. Bierbrauerei und Malzfabrikation, 1904, Nr. 21.

5—14% aus nicht koagulierbarem, 3—12% aus koagulierbarem Eiweiß bestehen [1] [2].

Da Wachstumsverhältnisse unter der Mitwirkung von Witterung, Bodenbeschaffenheit, Düngung und Klima und schließlich der Reifezustand in ganz verschiedenem Maße den Stickstoffgehalt gewichts- und verhältnismäßig beeinflussen, so kann auch von vornherein schon nicht angenommen werden, daß feste Beziehungen zwischen dem Gesamtstickstoffgehalt und den einzelnen Stickstoffgruppen bestehen. Immerhin weisen Arbeiten von Prior [3] darauf hin, daß eiweißreiche Gersten im allgemeinen einen höheren Gehalt an wasserlöslichem Eiweiß enthalten als eiweißarme.

Kukla glaubte auch aus gewissen Beziehungen zwischen löslichem Eiweiß und Gesamteiweiß auf die Eignung einer Gerste für Brauzwecke schließen zu können, und hielt solche Gersten für besonders geeignet, bei welchen der Gehalt an löslichem Eiweiß nicht mehr wie 10—15% und der Gehalt an koagulierbarem Eiweiß möglichst $^1/_3$—$^2/_3$ davon beträgt. Gersten, welche viel lösliches und zugleich wenig koagulierbares Eiweiß enthalten, werden von ihm als weniger geeignet angesehen. Diese Auffassung findet durch die Arbeiten von Schjerning über das Reifen der Gerste bis zu einem gewissen Grade Bestätigung, und ist auch besonders durch die in den letzten Jahren sattsam gemachten Beobachtungen bekräftigt, daß die Vollreife das günstigste Erntestadium für die Gerste darstellt, wo eben der Stickstoffaufbau zum Abschluß gekommen ist.

Die Erforschung der einzelnen Eiweißstoffe in der Gerste haben namentlich Grießmayer und Osborne [4] und später Schjerning zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht.

---

[1] Kukla, Zeitschrift f. ges. Brauwesen, 1900, Nr. 28.

[2] Wochenschrift f. Brauerei 1904, S. 383 (Brown).

[3] Allg. Zeitschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabrikation, 1906, Nr. 44/45. Bei 10 Gersten mit Eiweißgehalt von 9,4—11,1% war der Gehalt an wasserlöslichem Eiweiß 1,39—1,87 %; bei 11 Gersten mit Eiweißgehalt von 11,8—18,2% war der Gehalt an wasserlöslichem Eiweiß 1,63 bis 2,79%.

[4] T. B. Osborne, Journ. of the amerik. chem. Soc. Bd. 17 aus Wochenschrift f. Brauerei 1895, S. 963.

Im Weizen stellte Osborne an Proteinen fest:

Edestin 0,75%.

Leukosin.

Koagulierbare Proteose.

Nicht koagulierbare, proteoseähnliche Eiweißstoffe.

Gliadin, etwa 4,25%, wenig löslich in Wasser, löslich in verdünntem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol und in Salzlösungen.

Glutenin, etwa 4,5%, unlöslich in Wasser, verdünntem Alkohol und Salzlösungen; löslich in verdünnten Säuren und Alkalien.

Hordein und Gliadin werden, obgleich sie fast dieselben chemischen Eigenschaften besitzen, nicht für identisch gehalten, da sie bei der Hydrolyse nicht genau dieselben Spaltstücke, aber auch nicht die gleichen Mengen davon liefern.

Es wurden gefunden (Osborne):

Edestin, ein Globulin, etwa 1,9%, löslich in allen Salzlösungen, unter 100° C nicht koagulierbar.

Leukosin, ein Albumin, (Albumin I Schjerning) etwa 0,3%; bei 52° C koagulierbar.

Proteosen (Albumosen, Peptone etc.) in kleinen Mengen.

Hordein, ein Prolamin, etwa 4%, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in verdünntem Alkohol (70%), unlöslich in absolutem Alkohol und in Salzlösungen.

Ein Eiweißkörper, etwa 4,5%, unlöslich in allen Lösungsmitteln.

Danach ergab sich folgende Zusammensetzung für die Proteine der Gerste:

18% Edestin.
3% Leukosin.
37% Hordein.
42% völlig unlösliche Eiweißstoffe.

Mit der Feststellung der Art der wasserlöslichen Eiweißkörper beschäftigten sich u. a. Windisch und Dietrich[1]). Sie fanden, daß sich der gesamtlösliche Stickstoff aus 17,3 % koagulierbarem Eiweiß,
22,5 % Albumin I,
16,0 % Albumin II,
15,6 % Denuklein,
1,0 % Proteosen,
4,2 % Peptonen,
23,4 % Aminosäuren zusammensetzt.

b) Die Wandlung der Stickstoffkörper beim Mälzen.

Während Schjerning[2]) zu der Auffassung kam, daß bei dem Abbau des Edestins das sog. Byn-Edestin (Albumin II) entsteht, lehren spätere Untersuchungen Bishops[3]), daß die Existenz von Byn-Edestin zu verneinen sei, dieser Körper vielmehr mit Globulin identisch ist.

Bei dem Abbau des Hordeins, welches nach Prior im allgemeinen mit dem Gesamteiweißgehalt fällt und steigt, und welchem er insofern eine ausschlaggebende Bedeutung bei der Glasigkeit zuspricht, als es die hauptsächlichste Kittsubstanz zwischen den Stärkekörnern bildet, stellte Osborne fest, daß hauptsächlich wasserlösliche nicht koagulierbare Eiweißstoffe entstehen, daß ein Teil des Hordeins aber der Auf-

[1]) Wochenschrift für Brauerei, 1923, S. 1 u. ff.

[2]) Compt. rend. Bd. 8, Lief. 2, 1910 aus Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1910, S. 413 ff.

[3]) Journ. of the Inst. of Brew. 1928, 34, 101 und 1929, 35, 323 aus Wochenschrift f. Brauerei 1929, Nr. 34 und 36.

spaltung widersteht, indes doch eine Umwandlung insofern erfährt, als er seine Identität mit Hordein verliert. Schjernings Arbeiten ergänzen die Osborneschen und kommen zu dem Ergebnis, daß dieser als Bynin bezeichnete Körper sich über Albumin II, Albumose, Pepton bis zu den Aminosäuren aufspalten läßt, und daß das (in allen Lösungsmitteln) unlösliche Eiweiß teilweise wasserlöslich wird, und sich ein dem Albumin II gleicher Körper bildet, der sich dann auch wieder bis zu den Aminosäuren abbaut.

Eine Bestätigung der Existenz des Bynins erbringen indes spätere Arbeiten von Kraft[1]), Lüers und Bishop nicht, ihnen zufolge ist dieser Körper nur ein Restkörper vom Hordein, der der Aufspaltung widerstanden hat.

Beim Mälzen werden von den Eiweißstoffen nur das Edestin und Hordein abgebaut, das Leukosin indes und das (in allen Lösungsmitteln) unlösliche Eiweiß davon nicht angegriffen.

Für den Eiweißabbau haben der Wassergehalt der Gerste bzw. der Weichgrad, die Temperatur und die Luftzufuhr beim Keimen entscheidende Bedeutung, da diese Faktoren grundlegende Voraussetzung für die Aktivierung, nicht nur der diastatischen, sondern auch der proteolytischen Enzyme bilden. Ungenügende Zufuhr von Luft schwächt alle Eiweißabbauvorgänge mengenmäßig sowohl wie stufenmäßig, namentlich in der ersten Hälfte des Wachstums. Während einerseits bei niedrigem Weichgrad die peptische Wirkung zurückbleibt, leidet andererseits auch die Albuminumwandlung bei nasser Führung.

Tryptische und peptische Wirkungen verlaufen im allgemeinen nicht parallel. Der tryptische Abbau beginnt eher und nimmt stärker zu als der peptische. Ein Gleichgewichtszustand zwischen den Abbauvorgängen ist nur bei normaler Weiche, nicht aber bei Unter- oder Überweichung, zu erreichen.

Den Brownschen Beobachtungen, wonach in der ersten Hälfte des Mälzungsvorganges ein wesentlich stärkerer Hordeinabbau stattfindet wie in der zweiten, pflichtet Bishop nicht bei, welcher den anscheinend schwächeren Abbau in der zweiten Hälfte in der Weise erklärt, daß in entgegengesetzter Richtung ein Aufbau von Hordein in den Keimen vor sich geht, was analysenmäßig in einer Abnahme des Gesamthordeingehaltes zum Ausdruck kommt.

Zu langes Gewächs führt zum Teil zum Stillstand der peptischen Wirkung, teils zum verstärkten Abbau von Albumin II zu Albumin I (Schjerning), wogegen der tryptische Abbau normalerweise seinen Fortgang nimmt.

Forciertes Wachstum erzeugt insofern ein ungünstiges Verhältnis zwischen den Abbaustufen, als es zur Bildung von größeren Mengen

[1]) Dissertation 1909, nach Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1910, S. 193 ff.

von dauernd löslichem Stickstoff führt, dessen Sitz hauptsächlich der Blattkeim ist (Schjerning).

Das Optimum des Eiweißspaltungsvorganges liegt nach Schjerning bei 13—17° C. Ein Ansteigen der Temperatur bis an 20° C heran führt schon mengenmäßig zu einer Schwächung des Abbaus, eine Überschreitung von 20° C indes verschiebt aber selbst das Verhältnis der einzelnen Abbaustufen zueinander im ungünstigen Sinne, und verhindert den vollen Abbau von Albumin II. Die Albuminumwandlung wird auch durch Licht gehemmt.

Durch den Keimungsvorgang vollzieht sich eine starke Wanderung von Stickstoff zu Blatt- und Wurzelkeimen und der Stickstoffgehalt des Endosperms verringert sich. Nach H. T. Brown wanderten nach 7tägiger Keimung 17—30% des Stickstoffs aus dem Endosperm ab, wovon der größere Teil in die Wurzeln, der kleinere in den Blattkeim überging [1]).

Wenn auch im allgemeinen, gleiche Bedingungen in Korngröße, Reife, physikalischer Beschaffenheit des Endosperms usw. vorausgesetzt, die Eiweißumwandlung mit dem Eiweißgehalt in gewisser Beziehung steht, so hat doch niedriger Eiweißgehalt nicht immer schnelle, höherer Eiweißgehalt nicht immer langsame Eiweißumwandlung zur Folge.

Der Eiweißabbau vollzieht sich unter der Wirkung proteolytischer Enzyme. Nach Johannsens Feststellung von dem Vorkommen derselben in reifenden Gerstenkörnern und Reynolds

[1]) Zugrunde gelegt sei eine Gerste mit 11% Eiweiß i. Tr. Der Blattkeim enthält 15% seines Gewichts an Eiweiß = 1,65%; die Zunahme an Eiweiß beim Mälzen beträgt das Gleiche bis fast das 1½fache des ursprünglichen im Blattkeim enthaltenen Eiweiß. Es sei angenommen das Gleiche, das sind 1,65%. Von diesem insgesamt 3,3% betragenden Eiweißgehalt sind $^4/_{10}$ etwa löslich, = 1,32% bezogen auf 100 Teile Gerstentrockensubstanz. In 100 Teilen Malztrockensubstanz sind etwa 26% des Gesamteiweiß löslich. 100 Teile Malztrockensubstanz entsprechen aber 112 Teilen Gerstentrockensubstanz, also kommen auf 100 Teile Gerstentrockensubstanz $= \frac{26 \cdot 100}{112}$ = 23,2% lösliches Eiweiß vom Gesamteiweiß, = 2,55% Eiweiß bezogen auf 100 Teile Gerste. Somit gesamtlöslich = 2,55%. Im Blattkeim löslich 1,32%, bleiben löslich im Endosperm 1,23%.

100 Teile Gerstentrockensubstanz geben 4 Teile Wurzeln mit 24% Eiweiß, = 0,96 Teile Eiweiß bezogen auf 100 Teile Gerste. Abgewandert in den Blattkeim = 1,65%. Abgewandert somit zusammen 2,61% = annähernd 24% des gesamten Eiweißgehaltes. Mobilisiert sind außerdem 1,23, so daß insgesamt etwa 35% des Eiweiß mobilisiert werden.

Da in die Wurzeln, in höherem Maße aber in den Blattkeim noch mehr Eiweiß abwandern kann, wie nach Untersuchungen von H. T. Brown anzunehmen ist, ohne daß es zur Überlösung zu kommen braucht, die Abwanderung auch, worauf besonders von M. Delbrück hingewiesen wird, von der Höhe des Eiweißgehaltes abhängig ist, und mit dieser steigt und fällt, so kann auch der Anteil an mobilisiertem Eiweiß noch erheblich darüber hinausgehen.

Greens Ermittlungen über proteolytische Enzyme in ruhenden und keimenden Samen gelang es Gerup-Besanetz und Kjeldahl, die Enzyme im Malz nachzuweisen. Alsdann waren es Windisch und Schellhorn[1]), Weis[2]), Fernbach, Petit u. a., welchen eingehendere Untersuchungen darüber zu verdanken sind.

In geringen Mengen erst in der Gerste nachweisbar, bilden sich die proteolytischen Enzyme durch den Mälzungsvorgang gleich wie die Diastase, bzw. werden dabei durch die entstehenden Säuren bzw. sauren Salze aktiviert.

Die Ergebnisse dieser auch noch durch Schjerning, Sörensen u. a. ergänzten Feststellungen führten zu der Auffassung, daß bei der Umwandlung der Eiweißstoffe die beiden Enzyme Peptase und Tryptase wirksam seien, und daß die Optimalwirkung der Peptase bei 51° C, die der Tryptase bei 47—48° C liegt; daß im Temperaturgebiet von 35 bis 40° C die Peptase nur noch die halbe, die Tryptase dagegen fast noch die volle Optimalwirkung zeigt (Weis); daß schwache Säuren (am wirksamsten 0,2—0,4% Milch- und Essigsäure) und saure Salze (primäre Phosphate) den Abbau fördern; Alkalien, wie auch sekundäre Phosphate, den Abbau aber hemmen; daß auch Antiseptika (Formol, Thymol, Chloroform, Benzoesäure, weniger aber Toluol) hemmend wirken.

Unter Tryptase ist nun aber auf Grund eingehender Arbeiten, namentlich auch neuerer Zeit, kein einheitlicher Körper zu verstehen. Will man Willstätter[3]) in seiner Auffassung folgen, so würden als eiweißspaltende Enzyme nur eine pflanzliche, im sauren Gebiet wirksame Tryptase, welche mit der tierischen Tryptase nicht identisch ist, da diese ihre Optimalwirkung im Bereich von ph 8—10, die pflanzliche dagegen im Bereich von ph 5—6 hat, und eine Ereptase in Betracht kommen.

Das Vorkommen der in Gerste, sowie Weizen und anderen Körnerfrüchten als Pepsinase von Wahl, Sörensen u. a. angesprochene Protease, welche vergesellschaftet mit Ereptase (Peptidase, Peptase) festgestellt wurde, dürfte danach auch fraglich erscheinen.

c) Die Wandlung der Stickstoffkörper beim Darren und Lagern des Malzes.

Beim Darren gehen die Eiweißumwandlungen weiter. Abhängig von dem Verlauf der Austrocknung, der Temperatursteigerung, der Luftzufuhr ist der Grad der Beeinflussung ein sehr verschiedener. Einesteils vollzieht sich noch ein Abbau, der um so größer ist, je länger das Malz mit relativ hohem Wassergehalt noch im Temperaturgebiet gehalten

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1900, S. 334 ff.

[2]) Zeitschrift f. Physiol. Chemie 1900, Bd. 31, S. 79 und Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1903, S. 301 ff. und 1904, S. 385.

[3]) Zeitschrift f. physiol. Chemie 1926, S. 250.

wird, wo die proteolytischen Enzyme wirken. Anderenteils bilden die Aminosäuren und Polypeptide mit Zucker (Dextrose, Lävulose, Rohrzucker) Kondensationsprodukte von gefärbter sauer reagierender Natur, brotartigem Aroma und kolloidaler Eigenschaft, welche nach Maillard als Melanoidine bezeichnet werden. Während Glykokoll, Alanin, Phenylalanin, Valin, sowie Ammoniak, Methylalanin, Cholin, Asparagin mit Zucker gefärbte Kondensationsprodukte geben, liefert Leuzin mit Zucker die brotartigen Malzaromakörper. Der Gehalt an Aminosäuren erfährt dadurch eine Verringerung, zumal bei den Umsetzungen Kohlensäure abgespalten wird.

Das Darren vernichtet teilweise die proteolytischen Enzyme und verändert auch das Optimalgebiet, das, soweit es sich um die Peptase handelt, von 3,1—3,4 ph beim Grünmalz auf 3,7—4,3 ph beim Darrmalz verschoben wird (Lundin). Außerdem entstehen unter dem Einfluß hoher Temperaturen Koagulationswirkungen, die um so stärker werden, je mehr Wasser mit dem Eintritt in höhere Temperaturen vorhanden ist. Es greifen also Abbau- und Aufbauvorgänge übereinander, die sich je nach der Art des Darrens, bzw. der Art der herzustellenden Malze verschieden auswirken. Aus unter gleichen Verhältnissen geführten Grünmalzen wird man bei niedrigen Temperaturen abgedarrte lichte Malze mit relativ hohem Gehalt an löslichem koagulierbarem Eiweiß, dagegen bei hohen Temperaturen abgedarrte dunkle Malze mit relativ niedrigem Gehalt an löslichem koagulierbarem Eiweiß erhalten.

Im großen und ganzen bewegt sich der Gehalt an löslichem koagulierbarem Eiweiß zwischen 4,5 und 9%, der Gehalt an gesamtlöslichem Eiweiß zwischen 24—33%, und der Gehalt an Formolstickstoff zwischen 3—17% des Gesamteiweiß (Brown, Dinklage[1]), Langkammer und Leberle[2]), Windisch, Kolbach, Banholzer[3]), Menzel[4]), sowie eigene unveröffentlichte Untersuchungen).

Über die Art der löslichen Stickstoffkörper suchten Arbeiten von Brown und Millar[5]) Aufschluß zu gewinnen.

Sie fanden im einzelnen:

Ammoniakstickstoff	3,5%
Malzalbumosenstickstoff	20,0%
Malzpeptonstickstoff	31,0%
Amid- und Aminstickstoff	8,5%
Basischer Stickstoff	4,0%
Unbestimmbarer Rest	33,0%

[1]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1903, S. 585.
[2]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1919, S. 236.
[3]) Wochenschrift f. Brauerei 1928, S. 197.
[4]) Wochenschrift f. Brauerei 1927, S. 490, 502.
[5]) Trans. of the Guin. Res. Bd. I, Teil II S. 169 ff. aus Wochenschrift f. Brauerei 1907, S. 108 ff.

Beim Lagern des Malzes können die abbauenden Vorgänge sich fortsetzen, sofern während desselben eine Wasseranziehung stattfindet. Eigene Untersuchungen[1]) ergaben z. B. bei der Lagerung von 13 Monaten, wobei der Wassergehalt schließlich bis auf 11% anstieg, daß sowohl eine erhebliche Abnahme von koagulierbarem Eiweiß (6—16%), als auch eine erhebliche Abnahme der durch Zinksulfat aussalzbaren Eiweißstoffe (Albumosen) eintrat (Abnahme 5—25%). Auch Mertens[2]) kam zum Nachweis von Abbauvorgängen und stellte eine Zunahme im Formolstickstoffgehalt fest.

VI. Der Abbau der Stickstoffkörper im Sudhaus.

a) Die Wandlung der Stickstoffkörper beim Maischen.

Der Eiweißabbau wird beim Maischen fortgesetzt. Die Meinung, ob durch die proteolytischen Enzyme nur ein Abbau der durch den Mälzungsvorgang löslich gemachten, in erster Linie der koagulierbaren Eiweißstoffe, oder ob auch Teile des unlöslichen Eiweiß löslich gemacht und abgebaut werden, war anfänglich geteilt. Während Weis auf Grund seiner mit verschiedenen Maischverfahren angestellten Versuche die Ansicht vertrat, daß auch ursprüngliches Eiweiß abgebaut wird, bekannten sich Windisch und Schellhorn auf Grund ihrer Versuche zu der Auffassung, daß sich der Abbau nur auf lösliche Eiweißstoffe erstreckt, und beim Maischen ein Aufschluß von unlöslichem Eiweiß nicht stattfindet.

Die Weissche Ansicht erwies sich durch alle späteren Untersuchungen als die richtigere.

Gegenüber dem im Malz vorhandenen löslichen Eiweiß kann der Zuwachs, Untersuchungen von Weis, Schjerning, Brown, und später auch Windisch, Kolbach, Banholzer zufolge bis zu einem Gehalt von 36% des gesamtlöslichen Eiweiß führen.

Der Umfang der Umwandlung steht der beim Mälzen nach. Während durch den Keimvorgang einschließlich der Abwanderung in die Keime bis zu 36% Eiweiß abgebaut werden, erstreckt sich der Abbau beim Maischen nur auf etwa 15—20% an unlöslichem Eiweiß, bzw. werden aus dem Malz noch 15—20% auf dessen Gesamtstickstoff bezogen in Lösung gebracht[3]).

Der Abbau ist in bezug auf Menge und Verhältnis der Abbaustufen zueinander von einer Reihe von Faktoren abhängig.

Mit steigender Temperatur nimmt die Wirkung der proteolytischen Enzyme etwa bis 38° C langsam, von 38—43,5° C rasch zu,

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1904, S. 257.

[2]) Wochenschrift f. Brauerei 1925, S. 72.

[3]) Lundin gelang es, durch zehntägige Autolyse bei ph = 4,4 vom Eiweiß des Malzes 75—80% in lösliche Form überzuführen, und 60% davon in Amin-, Amidverbindungen (Biochemische Zeitschrift 131. 0. 193).

und erfährt dann wieder nur eine langsame Steigerung bis 49—50° C, wo das Optimum liegt. Von da an bis 60° C wird die Wirkung wieder langsamer und schwächt sich mit weiter steigender Temperatur mehr und mehr ab, bis sie bei 80—82° C völlig erlischt.

Der Abbau vollzieht sich der Hauptsache nach gleich in der ersten Zeit des Maischens, so daß eine Verlängerung der Maischzeit nur noch eine unbedeutende Erhöhung in dem Gehalt an löslichem Stickstoff hervorbringt (Weis).

Die verschiedenen Maischverfahren haben insofern Einfluß auf den Eiweißabbau, als im allgemeinen Vormaischen und das Dreimaischverfahren den höchsten Gehalt an Eiweiß in Lösung bringen; das Dreimaischverfahren auch prozentual den höchsten Gehalt höher molekularer Abbaustoffe erzeugt, während das Hochkurzmaischverfahren den niedrigsten Gehalt an Formolstickstoff, auch prozentual vom Gesamtstickstoff liefert.

Die Lösung der Proteinsubstanzen hängt ferner von der Konzentration der Maische ab, mit der sie steigt und fällt. Wie Schjerning feststellt, ist beim Verhältnis zwischen Malz und Wasser wie 1 : 2 wegen des höchsten Säuregehaltes der Maische, die proteolytische Wirkung am günstigsten. Besonders sollen es die Albumine sein, welche dem Einfluß der Maischekonzentration am stärksten unterliegen.

Die Wirkung der eiweißabbauenden Enzyme steht auch unter dem Einfluß der Salze, welche einesteils dem Malz entstammen, anderenteils mit dem Maischwasser hinzutreten. Dadurch, daß zwischen ihnen, sowie mit den Säuren der Maische sich Umsetzungen vollziehen, und dadurch die Reaktion der Maische verschoben wird, entstehen im günstigen oder ungünstigen Sinne Einwirkungen auf die Enzymarbeit. Schjerning weist besonders darauf hin, daß vor allem Albumine durch die Salze sehr wesentlich beeinflußt werden.

Die Untersuchungen aller Forscher stimmen darin überein, daß die Anionen begünstigend, die Kationen (OH-Ionen) hemmend auf den Eiweißabbau wirken, und daß die abbauende Wirkung besonders durch den Gehalt an aktiver Säure gefördert wird. Demzufolge äußert sich auch die Wirkung von Karbonatwässern, namentlich bei hohem Karbonatgehalt, sowohl in einer Hemmung der Eiweißlösung [1]), wie in einer Hemmung des Abbaus von gelöstem Eiweiß dergestalt, daß eine Verschiebung im Verhältnis der einzelnen Stickstoffsubstanzen zugunsten der hochmolekularen auf Kosten der niedrigmolekularen eintritt; die Wirkung von Sulfaten und Chloriden im umgekehrten Sinne [2]). Miskovsky

[1]) Pankrath, Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1906 S. 680; Miskovsky, Zeitschrift für ges. Brauwesen 1911, S. 49; H. T. Brown u. a.

[2]) Moritz und Morris, Handbuch der Brauwissenschaft 1893; Windisch und Boden, Wochenschrift f. Brauerei 1904, S. 823; Miskovsky, Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1911, S. 49; Lott, Journ. of the Inst. of Brew. 1897, S. 362.

gelangte z. B. unter den von ihm gewählten Bedingungen zu folgenden Ergebnissen:

Bei Verwendung von nachstehenden Wässern betrug der Stickstoffgehalt mehr (+), bzw. weniger (—), bezogen auf 100 Teile Stickstoff in mit destilliertem Wasser hergestellten Würzen bei

Kalziumsulfat	30 g im hl		4,5% +
	90 g im hl		9,0% +
[Gipswasser, gesamter Rückstand	134 g im hl	Pankrath	1,5% +)]
[Gips	64 g im hl		
Magnesiumsulfat	29 g im hl		1,5% —
	87 g im hl		2,4% +
Natriumchlorid	10 g im hl		0
	30 g im hl		2,6% +
Kalziumbikarbonat	18 g im hl		3,0% —
	54 g im hl		7,0% —
[Karbonatwasser, gesamter Rückstand	47 g im hl	Pankrath	7,0% —)]
[kohlensaurer, Kalk	34 g im hl		
Magnesium-bikarbonat	21 g im hl		9,0% —
	63 g im hl		5,5% —

Während nun einerseits der Maischvorgang zu einem Abbau von Eiweiß führt, haben andererseits die Eiweißstoffe eine große Bedeutung als Puffer, Reaktionsregulatoren, bei der Umsetzung zwischen den Wasser- und Würzesalzen, und als Geschmackskorrigenten durch Abdrosselung gewisser scharf hervortretender Geschmackskörper.

b) Die Wandlung der Stickstoffkörper beim Würzekochen[1]).

Beim Würzekochen tritt wiederum eine Veränderung der Eiweißstoffe ein, gleichgültig ob Hopfen verwendet oder nicht verwendet wird.

Die Koagulation von Eiweiß entsteht bekanntlich schon erheblich unterhalb der Kochtemperatur, die wiederum, gleich wie die Ausflockung selbst, durch Säuren, Alkalien, Salze und kolloidale als Schutzstoffe auftretende Bestandteile beeinflußt wird. Wie Weinstein[2]) feststellte, unterscheiden sich z. B. Auszüge aus hellen Malzen von denen aus dunklen insofern, als bei ersteren die Ausflockung an scharfen Temperaturpunkten, bei letzteren dagegen nur in allmählichen Übergängen innerhalb Temperaturzonen, bei welchen Temperaturpunkte nicht zu erkennen sind, stattfindet; auch Wassersalze sind dabei von Einfluß.

Um vollständige Ausflockung zu erzielen, reichen indes Tempe-

[1]) Siehe Kapitel VIII E 2 und F 4.
[2]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1911 S. 308 ff.

raturen unterhalb der Kochtemperatur nicht aus. Selbst Kochtemperaturen bei gewöhnlichem Druck genügen nicht immer, um sämtliches koagulierbares Eiweiß restlos zu fällen. Lintner fand, daß nach halbstündiger Kochzeit mit Hopfen, dagegen erst nach einstündiger Kochzeit ohne Hopfen die Eiweißausscheidungen nahezu vollendet sind, aber doch selbst bei Ausdehnung der Kochzeit auf 2½ Stunden immer noch kleine Mengen von Eiweiß zur Ausscheidung gebracht werden. Schjerning stellt sogar fest, daß der aus Albumin II in Albumin I übergehende koagulierbare Teil erst durch 4stündiges Kochen vollständig ausgeschieden wird, das Albumin I schon durch geringe Mengen Hopfen, Albumin II aber nur erst durch große Hopfengaben ausfällbar ist, und daß der Sauerstoff die Koagulation der beiden Albumine fördert.

Um eine vollständige Gerinnung herbeizuführen, wandte Pankrath z. B. die Methode an, unter Kochen das Würzequantum bis auf die Hälfte einzuengen. Auch durch Kochen unter einem Überdruck von 1,25 bis 1,5 Atm. ist sie leicht zu erreichen.

Der Koagulation geht eine Veränderung (Denaturierung) voraus, ohne daß sie sich in einer Ausflockung sichtbar macht. Ob die Denaturierung als eine schwache Hydrolyse aufzufassen ist, bei welcher Amino- und Karboxylgruppen getrennt werden, so daß sie zu anderen Einheiten hinzutreten können, wobei Koagulation entsteht, oder ob sie nur in einer Wasseraufnahme oder -abgabe besteht, ist noch umstritten.

Von dem in der Würze enthaltenen Eiweiß sind, wenn eine Verwendung von Hopfen nicht stattfindet, etwa 5% koagulierbar; wenn dagegen mit Hopfen gekocht wird, kommen indes mit der Höhe der Hopfengabe steigende Mengen zur Ausfällung.

Dadurch, daß Bitter- und Gerbsäuren des Hopfens eiweißfällende Wirkung ausüben, wird durch das Hopfenkochen eine erhöhte Koagulation herbeigeführt, welche bei Verwendung von sehr großen Hopfengaben bis zu 600 g je hl nach M. Hayduck und bis zu 1400 nach H. T. Brown, bis zu 9% des Stickstoffs der Würze betragen kann.

Der Entziehung von Eiweiß durch Ausflocken beim Kochen wirkt umgekehrt eine Lösung von Stickstoffkörpern aus dem Hopfen entgegen, wodurch unter Umständen ein völliger oder annähernd vollständiger Ausgleich im Eiweißgehalt, wenn auch nicht in der Art der ausgetauschten Stoffe, herbeigeführt wird. Die aus dem Hopfen extrahierten Bestandteile setzen sich hauptsächlich aus niedrigmolekularen Eiweißabbaustufen zusammen, welche gute Nährstoffe für die Hefe darstellen, während es die aus Würze an mehr ausgeschiedenen Eiweißstoffe, welche den höher molekularen Abbaustufen entstammen, nicht sind.

VII. Die Wandlung der Stickstoffkörper bei der Kühlung der Würze, Gärung und Lagerung.

Aus den beim Kochen in Lösung gegangenen und dabei löslich gebliebenen Stickstoffkörpern scheiden sich beim Abkühlen wiederum Teile aus, namentlich solche, welche an Gerbsäure, aber auch an Bittersäure gebunden sind.

In 100 g kalter suspensionsfreier 12%iger Würze sind noch 0,075 bis 0,113 g Stickstoff bzw. 0,468—0,706 g Eiweiß in löslicher Form enthalten[1]), woraus sich ergibt, daß von dem Eiweißgehalt des Malzes 28—35% in Form gelöster Eiweißabbaukörper in die Würze übergegangen sind.

In bezug auf die Stickstoffbilanz ergibt sich somit folgendes Bild: Durch den Heißtrub werden 5—9% ausgeschieden. Beim Abkühlen der heißen Würze auf Anstelltemperatur kommen etwa 0,4% zur Ausscheidung. 28—35% befinden sich in der Anstellwürze in Lösung. Die Hauptmenge im Betrage von 57—64% des Malzstickstoffs befindet sich in den Trebern.

Von den Stickstoffkörpern der Würze ist ein erheblicher Teil assimilierbar. Dunkle Malze enthalten im allgemeinen weniger davon als helle, ohne daß feste Beziehungen bestehen, da bekanntlich Stickstoffgehalt der Gerste, Art des Weichens, Mälzungsart, Darrweise, Maischverfahren, Brauwasser in bezug auf Stärke des Eiweißabbaus und das Verhältnis der einzelnen Abbaustufen zueinander eine erhebliche Rolle spielen. Eigene Untersuchungen[1]) ergaben einen assimilierbaren Anteil von 44—56% bei dunklen Würzen und von 52—64% des gesamten löslichen Eiweißes bei hellen Würzen und zeigten, daß die eiweißreicheren Würzen auch reicher an assimilierbarem Stickstoff sind.

Von dem gesamten löslichen Stickstoff werden bei der Biergärung höchstens bis zu 35—40% assimiliert[2]). Die Höhe der Assimilation ist dabei von der Art der Hefe und Gärführung abhängig. Hochvergärende, als die stärker wachsenden, assimilieren stärker als die schwachvergärenden und schwach wachsenden. Bei der Untergärung, welche bei kalten Temperaturen geführt wird, und bei der die Hefevermehrung verhältnismäßig gering ist, beträgt die Assimilation etwa 15—26%, sofern es sich um Würzen für mittelstarke bzw. starke Biere handelt. Die Assimilation kann aber auch größer werden, sobald schwächere Würze zur Verwendung kommt, wie es in der Zeit der Rohstoffknappheit in den Jahren 1915—23 der Fall war. Hier konnte eine Assimilation bis zu 45% bei Würzen von 3—6% Extrakt festgestellt werden[3]).

---

[1]) Eigene Untersuchungen zusammen mit Kloß: Wochenschrift f. Brauerei 1914, S. 97.

[2]) Eigene Untersuchungen, sodann die von Bishop, Hulton und Baker, Brown.

[3]) Eigene Untersuchungen mit Goslich, Wochenschrift f. Brauerei 1918, S. 145.

Abgesehen von diesen letzteren Fällen, ist bei der Obergärung, bei welcher allgemein erheblich höhere Temperaturen zur Anwendung gelangen, die Assimilation infolge der erheblich stärkeren Hefevermehrung eine größere als bei der Untergärung, und beträgt bis zu 40%, während schwach vergärende Hefen, die zugleich schwache Vermehrungsfähigkeit besitzen, auch wieder weniger zu assimilieren vermögen.

Im Bier verbleiben somit im allgemeinen 65—80% von dem gesamtlöslichen Stickstoff.

Die der Würze entzogenen Stickstoffkörper dienen der Hefe zum Aufbau neuer Zellen. Die Hauptnahrung stellen die Aminosäuren dar, welche einen erheblichen Teil des überhaupt assimilierbaren Stickstoffgehaltes bilden. Geeignetere Nahrung bilden aber noch die Peptone, denen allerdings auch die Eigenschaft zukommt, ausgezeichneten Nährstoff für Sarzinen darzustellen.

Die Assimilation der Stickstoffkörper wird dadurch erheblich erleichtert, daß der Hefe eine reiche Auswahl von verschiedenen Aminosäuren bzw. Amidverbindungen zur Verfügung steht, was für die Ernährung wesentlich günstiger ist als nur das Vorhandensein irgendeiner Aminosäure allein.

Vermittels besonderer Enzyme werden sie im Innern der Hefezelle gespalten, wobei das entstehende Ammoniak neben Zucker zum Zellaufbau verwendet wird.

Die Spaltung solcher Aminosäuren, welche nach Ehrlich alkoholischer Gärung fähig sind, und dabei in höhere Alkohole, Aldehyde und Säuren zerlegt werden, dürften bei der Biergärung kaum eintreten, da der Hefe reichliche Mengen anderer und leichter assimilierbarer Stickstoffkörper zur Verfügung stehen.

Die Eiweißabbaustoffe der Würze sind nicht ohne Einfluß auf den Charakter der Hefe, im einzelnen auf Ausbildung von Bruch- und Staubform, auf die Zellform und die Gärtätigkeit.

Je nach Rasse, Vermehrungsfähigkeit, Flockenneigung, Vorhandensein hemmender oder anregender Einflüsse ernährt sich auch die Hefe in verschiedenem Maße mit Stickstoff. Bruchhefen, als im allgemeinen schwach wachsende, sammeln reichlich Eiweiß, Staubhefen, als stark wachsende und stark gärende, neigen weniger zur Eiweißspeicherung.

Die hochmolekularen Eiweißstoffe begünstigen Bruchbildung, indem sie zugleich die zum Verflocken erforderliche Kittsubstanz liefern, und sind eine der hauptsächlichsten, wenn nicht überhaupt die notwendige Voraussetzung für die gleichmäßige, runde bzw. ovale Zellformbildung. Die niedrigmolekularen Stickstoffkörper, namentlich Asparagin, beeinflussen die Hefe dagegen in der Richtung der Staubbildung und der Mißgestaltung (Degeneration) der Zellform.

Die stark flockenden Hefen autolysieren schneller und weitgehender

als die schwach bzw. gar nicht flockenden. Die eiweißreichen besitzen auch stärkere Triebkraft als die eiweißschwächeren.

Alle die Bedingungen, welche starke Lösung von Eiweiß aus dem Malz, und die Bildung eines hohen Anteils an hoch molekularen Eiweißabbaustoffen fördern, wie es bei Verwendung von eiweißreichen Gersten bzw. den daraus hergestellten Malzen, bei reichlicher Lösung von Eiweiß beim Mälzen und bei Verwendung von Karbonatwässern der Fall ist, fördern die Bruchbildung, und besonders dann in erheblichem Maße, wenn zugleich ein relativ hoher Gehalt an Dextrinen in der Würze vorhanden ist, wogegen entgegengesetzte Verhältnisse der Ausbildung der Staubform günstig sind.

Die Bildung der Kittsubstanzen für die Flockenhefe kann auch zum Teil den Eiweißstoffen der Zellen selbst entstammen. Die stark flockenden Hefen besitzen bekanntlich eine sehr hohe Sterblichkeitsziffer. Autolyse und Plasmolyse bewirken dann leicht den Austritt löslicher, mehr oder weniger abgebauter Eiweißstoffe u. a. auch von hochmolekularem Eiweiß, das nun zur Bildung von Kittsubstanzen bequem verwendet werden kann.

Nach eigenen Untersuchungen bewegt sich der Eiweißgehalt bei Bruchhefe zwischen den Grenzen von 63—74%, bei den Staubhefen zwischen 55—66 %, bezogen auf Hefetrockensubstanz[1]). Selbst in sehr dünnen Würzen vermag sich die Hefe unter den Verhältnissen der Biergärung, wie zahlreiche eigene Feststellungen ergeben haben, noch voll mit Stickstoff zu ernähren.

Über die Zusammensetzung des Hefeeiweiß suchten, in Ergänzung von Untersuchungen von Kutscher, Wroblewski, Schenk u. a., Arbeiten von J. Meisenheimer[2]) durch Feststellung, der durch Hydrolyse mit Säuren und durch Autolyse gewonnenen Abbauprodukte Aufschluß zu geben. Nach diesen Ergebnissen sind die Eiweißabbauprodukte in vier Gruppen einzuteilen:

Ammoniak, Purinbasen, Di-Aminosäuren, Mono-Aminosäuren.

Bei der Hydrolyse mit Säuren gehen etwa 8 % des Stickstoffs in Ammoniak über, welcher in der Hauptsache aus Säureamidgruppen herstammt.

Bei der Selbstverdauung bilden sich etwa 12 % Purinbasen, welche in der Hefe in Form von Nukleinsäuren vorhanden sind. Nachgewiesen wurden Guanin, Adenin. Anzunehmen ist auch wahrscheinlich das Vorkommen von Zytosin und Urazyl.

Als Di-Aminosäuren wurden nachgewiesen Histidin, Arginin, Lysin.

Als Mono-Aminosäuren fanden sich Glykokoll, Alanin, Valin, Leuzin, Prolin, Phenylalanin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin,

[1]) Siehe Tabelle S. 348/49 und darauffolgende Ausführungen.

[2]) Zeitschrift f. physiol. Chemie, 1919, Band 104, S. 229., 1921, Band 114, S. 205.

Tryptophan, Zystin und andere Schwefelverbindungen, Oxyprolin, Cholin.

Aus den bei der Selbstverdauung zurückbleibenden Zellrückständen der obergärigen (Brennerei-)Hefe gelang noch der Nachweis von Glukosamin, welches indes bei der untergärigen Hefe nicht gefunden werden konnte.

Auf Grund seiner Untersuchungen kommt Meisenheimer zu der Feststellung, daß die Hefe 64—75% Aminostickstoff, und 25 bis 36% nicht Aminostickstoff enthält.

Nach Neuberg[1]) besteht das Hefeeiweiß aus:

Stickstoff	13,0—13,4%
Schwefel	0,7— 1,0%
Phosphorsäure	0,27—0,62%

P. Thomas, sowie Fodor[2]) untersuchten die Proteine der Hefe und fanden ein Albumin und ein Zymokasein (Phosphorprotein).

Zusammenfassend kann somit gesagt werden, daß die Eiweißstoffe der Hefe aus Proteinen, deren Abbaustoffen (Peptone und Amin-Amidkörper) und Nukleinsäuren, die in Form der Tetranukleotide (Verbindungen von Phosphorsäure und Pentose [= d-Ribose] mit Purinbasen) vorhanden sind, bestehen.

Mit der Assimilation gehen anderseits aber auch, hervorgerufen durch die Tätigkeit proteolytischer Enzyme (Pepsin, Trypsin, Erepsin), eiweißabbauende Vorgänge einher, durch welche die in der Zelle aufgespaltenen Stickstoffkörper wieder der Würze zuströmen. Die Diffusion dieser Abbaukörper vollzieht sich sowohl während des Wachstums der Zellen, noch mehr aber, je mehr sich die Hefe der Wachstumsgrenze nähert, und in noch stärkerem Maße mit dem Absterben der Zellen.

Aber auch unabhängig von der Assimilation vollziehen sich noch Vorgänge, welche die Eiweißstoffe betreffen. Gerbsäure- und Bittersäureeiweiß, von denen schon Teile beim Abkühlen der Würze zur Ausscheidung gelangen, und den Hauptbestandteil des Kalttrubs bilden, kommen auch noch bei der Gärung durch die starke durchwirbelnde, reibende Bewegung der Hefe und Kohlensäure, sowie durch die durch die Gärung gebildete Säure und sauren Phosphate zur Ausfällung, und finden sich als Vor- und Nachzeug mit Gerbstoff und Hopfenharzen zusammen am Ende der Gärung wieder.

Diese fällende Wirkung setzt sich als Zeitfunktion unter der weiteren Abkühlung und abgeschwächten Bewegung von Hefe und Kohlensäure im Lagerfaß fort, ohne das sie, von Ausnahmen abgesehen, bis zum

---

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1915 S. 317.
[2]) Kolloidzeitschrift 1920, 27, S. 58 und 1921, 29, S. 20.

Abziehen des Bieres ihr Ende erreicht. Die ausgeschiedenen Eiweißmassen bilden mit den Hefen, Gerbstoffen, Hopfenharzen das Geläger.

Von den im Geläger befindlichen Hefen tritt nun aber durch die Wirkung der Autolyse und Plasmolyse Eiweiß in Form der verschiedenen Abbaustoffe vom löslichen koagulierbaren Eiweiß bis zu den äußersten Amino-Amidverbindungen in das Bier zurück, und bewirkt damit wieder eine Anreicherung mit stickstoffhaltigen Produkten. Nach N. N. Iwanoff[1]) stellen diese, welche von A. Mayer als Hefenexkremente bezeichnet wurden, keinen, nach anderen indes bedingt einen Nährstoff für die Hefe dar, da sie durch die proteolytischen Enzyme der Hefe wegen ihrer den huminösen Stoffen nahe verwandten Eigenschaften, nicht gespalten werden. Da sie aber, wie Iwanoff behauptet, auch selbst in der Kälte zu Umsetzungen mit Zucker fähig sind, sofern sich von diesem nur kleine Mengen vorfinden, muß ihnen eine Bedeutung für die Geschmacksbeeinflussung zugesprochen werden.

VIII. Die Stickstoffkörper im Bier.

Im Bier befinden sich somit nicht nur die aus der Würze stammenden Abbaukörper, welche teils nicht assimilierbar, teils assimilierbar, aber noch nicht assimiliert sind, sondern auch noch die beim Aufbau der Hefezellen entstandenen Eiweißstoffe, welche durch die proteolytischen Hefeenzyme wieder abgebaut und aus den Zellen wieder in die Würze übergegangen sind.

Damit umfassen die im Bier vorhandenen Stickstoffkörper, wenn die für Lagerbier üblichen Grenzen des Stammwürzegehaltes zugrunde gelegt werden, wobei sich das Eiweiß in 100 g Bier auf 0,32—0,50 g stellt, nun noch 20—24% des gesamten Malzstickstoffs.

Besondere Bedeutung kommt den hochmolekularen Abbaustoffen insofern zu, als sie an der Vollmundigkeit und Schaumhaltigkeit wesentlich beteiligt sind. In erster Hinsicht ist es die Eigenschaft, die Säuren des Bieres, unter anderem auch Kohlensäure zu binden, und einen erhöhten Quellungszustand anzunehmen, was zur Erhöhung der Vollmundigkeit beiträgt.

Dadurch, daß sie um die Kohlensäurebläschen eine feine haltbare Hülle bilden, erschweren bzw. verhindern sie deren Platzen beim Entweichen aus dem Bier, und legen damit die Grundlage für die Schaumbildung. Dabei unterstützt das neben dem emulsoiden Eiweiß vorhandene Suspensionseiweiß in Verbindung mit Hopfenharzen, Gerbstoff und Dextrin die Zähigkeit der Hülle, und erhöht damit die Beständigkeit des Schaumes.

Andererseits können die Eiweißstoffe für das Bier nachteilig werden, wenn dieses zu stark abgekühlt oder auch der Pasteurisation unter-

[1]) Biochem. Zeitschr. 1921, 120, 25 aus Wochenschr. f. Brauerei 1921 S. 213.

zogen wird, indem sich die unter dem Namen Glutin bekannten Ausscheidungen bilden. Bei der Abkühlung schließen sich die emulsoiden Stoffe zu ölartigen Tröpfchen zusammen, aus denen dann die Glutintrübungen entstehen.

Bei der Pasteurisation erfolgen die Koagulationen im Unterschied zu der Wirkung der Abkühlung erst im Verlauf längerer Zeit. Sie sind auch irreversibel, letztere dagegen reversibel und lassen sich durch Erwärmen meist gänzlich bzw. wieder weitgehend lösen, was auch durch verdünnte Säuren zu erreichen ist.

Eine Schutzwirkung auf die kolloiden Eiweißstoffe üben die Säuren, so auch die Harze des Hopfens teils in ihrer Wirkung als Säuren, teils in ihrer Eigenschaft als Kolloide aus; vorausgesetzt, daß die Säuren in weitgehender Verdünnung vorhanden sind. Stärkere Säuren, sowie Alkalien, die z. B. dem Flaschenglas entstammen können, und auch Gerbsäuren aus den Korken führen dagegen zur Denaturierung und schließlich zur Ausflockung, während Enzyme wieder imstande sind, durch Abbau die Eiweißstoffe im Bier zu stabilisieren (Malzpeptase, Papayotin, Bromelin, usw.).

Am widerstandsfähigsten gegen Eiweißtrübungen sind nach Emslander[1]), welcher die Ausscheidung von Eiweiß und anderen Bierkolloiden auf elektrochemische Umsetzungen zurückführt, solche Biere, bei welchen die kolloidalen Eiweißstoffe weitgehend durch adsorbierte Wasserstoffionen positiv geladen sind, und sich dadurch gegenseitig abstoßen, d. h. sich an der Koagulation hindern; während dann, wenn Eiweiß gegenüber der Wasserstoffionenkonzentration zu sehr überwiegt, die Neigung zur Ausflockung sich erhöht.

Wirksamsten Schutz gegen das Auftreten von Trübungen in pasteurisierten Bieren gewähren deshalb nur solche Arbeitsweisen, bei welchen einerseits eiweißarme, sehr gut gelöste Malze verwendet, geeignete Maischverfahren unter Bildung säurereicher Würzen benutzt, die Würzen ausgiebig auf gute Flockung hin gekocht werden, andererseits durch Zumaischen erheblicher Mengen von eiweißarmen bzw. eiweißfreien Rohstoffen (Reis, Mais, Zucker) der Eiweißgehalt der Würze sehr stark, unter Umständen bis auf die Hälfte herabgesetzt wird, sodann aber auch kalte Gärung und ausgiebige lange Lagerung Anwendung findet, und letzten Endes die denaturierfähigen Eiweißstoffe noch durch Tannin ausgefällt werden.

Wie Hesselberger[2]) nachweisen konnte, lassen sich diese Eiweißstoffe, von denen er 0,32 g im Liter ermittelte, zu $^2/_3$ auch durch Adsorption vermittels Kaolin, Tonerde, Kieselgur unter Benutzung der Willstätterschen Methoden aus dem Bier ausscheiden.

---

[1]) Kolloidchemische Beihefte, 1912, Bd. III, S. 47 ff.; Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1914, Nr. 1—4 und 13; Kolloidchemische Zeitschrift 1914 Bd. 14, S. 44; Wochenschrift f. Brauerei 1922, S. 115.

[2]) Wochenschrift f. Brauerei 1929, Nr. 29.

IX. Zusammenfassung.

In der Gerste, bei welcher sich die Eiweißaufbauvorgänge bis zur Erreichung des Vollreifezustandes vollziehen, befinden sich außer dem durch die Kondensation der Amino- und Amidkörper entstandenen unlösbaren Eiweiß lösliche Eiweißkörper, welche nicht mehr als 10—15% des Gesamteiweiß betragen sollen, wenn man die Gerste als eine gute Braugerste ansehen will.

Von den Eiweißstoffen, mit deren Feststellung sich namentlich Osborne beschäftigt hat, werden durch den Mälzungsvorgang nur das Edestin und das Hordein durch die proteolytischen Enzyme weitgehend abgebaut, Leukosin und der fast die Hälfte des Gersteneiweiß betragende, in allen Lösungsmitteln unlösliche Rest dagegen nicht angegriffen.

Der in bezug auf die Eigenschaften des Bieres anzustrebende günstigste Eiweißabbau wird nach Schjerning bei Mälzungstemperaturen zwischen 13 und 17° C erreicht. Etwa 35% des Eiweiß unterliegen bei der Keimung der Umwandlung bzw. der Bewegung im Endosperm; annähernd 24% des Gesamteiweiß wandern in die Keime (Blatt- und Wurzelkeime) ab, wo sie zum erheblichen Teil wieder dem Aufbau dienen. Etwa die gleichen Mengen an löslichem Eiweiß sind im Malz enthalten.

Das Darren verändert teilweise die Eiweißstoffe wieder. Dem anfänglichen Abbau folgt nach und nach ein teilweiser Aufbau. Teile der Aminosäuren und Polypeptide bilden mit Zucker Kondensationsprodukte unter Färbung, Aromatisierung und Annahme kolloidaler, sauer reagierender Eigenschaften (Melanoidine).

Durch das Maischen werden sowohl die beim Mälzen löslich gemachten und noch abbaufähigen Abbaukörper weiter abgebaut, als auch Teile von dem unlöslichen Eiweiß löslich und dem Abbau zugänglich gemacht. Der Gehalt an löslichem Eiweiß erfährt damit eine Steigerung bis zu annähernd 40% des Gesamteiweiß im Malz. Grad der Lösung und Stärke des Abbaus in bezug auf das Verhältnis der gebildeten Abbaustufen richten sich nach der Konzentration der Maische, den Temperaturen, dem Maischverfahren, den Wassersalzen und deren Umsetzung mit den Würzesalzen.

Der Abbau, dessen Optimum etwa bei 50° C liegt, wird durch den Gehalt an aktiven Säuren gefördert.

Der Hopfenkochprozeß führt nach vorhergehender Denaturierung die Ausflockung der koagulierbaren Eiweißstoffe herbei. Das Eiweiß wird dabei nicht nur in Form des reinen Eiweiß, sondern auch als Gerb- und Bittersäureeiweiß ausgefällt. Die Ausfällung nimmt dabei mit dem Übergang zu großen Hopfengaben zu. Umgekehrt gehen aus dem Hopfen Stickstoffkörper in die Würze, so daß schließlich der Stickstoff-

gehalt vor und nach dem Kochen mengenmäßig keine bzw. nur eine unbedeutende Verschiebung erleidet.

In den Heißtrub gehen 5—9%; in den Kalttrub bis zu 0,4%; und in die Würze 28—35% des gesamten Malzstickstoffs. 57—64% verbleiben in den Trebern.

Von dem 44—64% des gesamtlöslichen Eiweiß der Würze betragenden Gehalt an assimilierbaren Stickstoffkörpern kommen bei der Untergärung 15—26%, bei der Obergärung bis zu 40% unter den üblichen Verhältnissen zur Assimilation. Daneben gehen, verursacht durch die Veränderung der Gärflüssigkeit, und durch die Bewegung der Hefe und Kohlensäurebläschen Eiweißausscheidungsvorgänge einher.

Die assimilierbaren Stickstoffkörper dienen zum Aufbau neuer Hefezellen. Infolge der verschiedenen Assimilationsfähigkeit bilden sich unter gleichzeitiger Einwirkung der in unterschiedlichen Mengen vorhandenen höhermolekularen Abbaustoffe und der aus absterbenden Hefen in das Bier eintretenden hochmolekularen Stickstoffgruppen in verschiedensten Formen die Bruch- und Staubhefen.

Im Lagerfaß setzt sich die Ausscheidung von Eiweiß fort. In entgegengesetzter Richtung treten aber wieder durch die Autolyse und Plasmolyse der im Geläger sich sammelnden Hefen Eiweißstoffe in das Bier über, welche für die Geschmacksbildung Bedeutung besitzen, welche aber auch in Verbindung mit aus dem Malz stammenden, in Form von Gerb- und Bittersäureeiweiß vorhandenen Bestandteilen unter Umständen bei späterer Abkühlung des filtrierten Bieres und in pasteurisierten Bieren zur Bildung von Ausscheidungen und Trübungen Veranlassung geben können.

C. Stärke.

I. Beziehung zwischen Stärkegehalt und Brauwert bei Braugerste.

Der Stärkegehalt bei Braugersten liegt zwischen 60 und 68%; bei Weizen zwischen 60—72% auf Trockensubstanz bezogen. Aus dem Stärkegehalt lassen sich nicht gerade direkte, aber immerhin mehr oder minder annähernde Rückschlüsse auf den Extraktgehalt der Gerste und davon wieder Rückschlüsse auf den Extraktgehalt des aus dieser Gerste hergestellten Malzes ziehen. Der Extraktgehalt der Gerste liegt um 13,2—16,5% höher als der Stärkegehalt. Er bewegt sich also zwischen 75 und 83%. Der Extraktgehalt des Malzes ist aber um 0,5—1,0% niedriger als der Extraktgehalt der Gerste. Z. B. Stärkegehalt der Gerste 63%, Extraktgehalt der Gerste 63+14,8% (Mittel zwischen 13,2 und 16,5) = 77,8%; 77,8—0,75% = 77,05% Extrakt des Malzes

Bestimmt man also nicht den Stärkegehalt, sondern den Extraktgehalt, in dem nicht nur die Stärke, sondern auch Rohrzucker, Pentosane, Pektine, Gerbstoff, Eiweiß, Mineralstoffbestandteile, Fett, soweit sie

sich in gelöste Form überführen lassen, enthalten sind, dann hat man in der Extraktbestimmung der Gerste den genauesten und schärfsten Wertmesser für die Beurteilung des Brauwertes. Sie korrigiert die Stärkebestimmung in dem Maße, wie sich der Extraktgehalt in der Gerste und im Malz durch die Außerstärkestoffe ergänzt. Die Bestimmung der Stärke ersetzt man deshalb zweckmäßiger und richtiger durch die genauere Bestimmung des Gerstenextraktes[1]).

Was über die Beziehungen zwischen Brauwert der Gerste und Eiweißgehalt in dem früheren Kapitel[2]) gesagt worden ist, gilt auch mit ziemlich demselben Recht für die Beziehungen zwischen Stärkegehalt und Eiweiß, und zwischen Stärkegehalt und Extraktgehalt. Insofern besteht aber ein wesentlicher Unterschied, als zwar keine sicheren Schlüsse aus dem Eiweißgehalt auf den Stärke- und Extraktgehalt der Gerste gezogen werden können, aber der Satz unbedingt Gültigkeit hat, daß höchster Stärkewert höchsten Brauwert, und niedriger Stärkewert niedrigen Brauwert in sich schließt.

Beziehungen zwischen letzteren beiden Werten (Stärke und Brauwert) können insofern keine ganz regelmäßigen sein, als die neben der Stärke vorhandenen anderen Bestandteile des Gerstenkorns in keiner direkten Beziehung zum Stärkegehalt stehen und deshalb ihr Anteil an dem Gesamtextrakt im Vergleich zum Stärkeanteil nicht unwesentlichen Schwankungen unterliegt. Nach Reichard ist es indes immerhin möglich, in ein und demselben Betriebe, bei Befolgung annähernd gleicher Arbeitsmethoden in der Mälzerei, zu gewissen wertvollen und annähernd zutreffenden Beziehungen zwischen Stärkegehalt und Extraktgehalt im Malz zu gelangen; derart, daß zu den gefundenen Stärkewerten der auf Grund von den im laufenden Betriebsjahr gemachten verschiedenen Untersuchungen ermittelte Zahlenfaktor zugeschlagen wird, um den Wert für den Extraktgehalt des Malzes zu erhalten[3]).

Die Stärke liefert nach Abbau durch die Diastase den Hauptbestandteil des Extraktes der Würze, und zwar die Maltose, welche durch die Hefe in Alkohol und Kohlensäure gespalten wird, und Dextrin, welches den hauptsächlichen Füllkörper des Bieres darstellt. Die Stärke ist aber auch nach Überführung in Rohrzucker unentbehrlich für die Ernährung des Keimlings, welcher sonst nicht imstande ist, die notwendigen Enzyme zu erzeugen. Sie gibt auch die Grundlage für die zur Erzeugung von Farbe und Röstaroma notwendigen Zuckermengen, welche sich mit Eiweißabbaustoffen zu gefärbten röstaromatischen Stoffen umsetzen.

---

[1]) Seibriger, Wochenschrift f. Brauerei 1910, Nr. 27.
[2]) Kapitel I, Gerste, IV B.
[3]) Reichard, Zeitschrift fürs ges. Brauwesen 1908, Nr. 31/32.

II. Bildung und Form der Stärke.

Die Bildung der Stärke geht zurück auf die Funktionen des Chlorophylls, welches aus Kohlensäure und Wasser eine Kohlensäure-Chlorophyll-Verbindung erzeugt, aus der das absorbierte Licht Formaldehyd durch Verschiebung der Valenzen bildet und zugleich Sauerstoff abspaltet. Durch Kondensation des Formaldehyds, der in der Form des Peroxyds angenommen wird, entsteht dann die Stärke (autochtone Stärke) in den Chlorophyllkörnern (Chloroplasten) der grünen Pflanzen. Aus dieser bildet sich dann Zucker (zuerst Glukose, Fruktose und aus diesen beiden danach Rohrzucker), welcher weiter transportiert wird und sich in den Körnerfrüchten (Gerste, Weizen usw.) als Stärke im Endosperm ablagert. An der Ablagerung ist nach J. Wolff und A. Fernbach in erheblichem Maße ein in den grünen Pflanzen (Getreidearten) vorhandenes Enzym, die Koagulase, beteiligt.

Auf dem Wege vom Chloroplasten zur Frucht bildet sich unter Umständen auch schon etwas Stärke (transitorische) und lagert sich je nach Bedarf an einzelnen Stellen der vegetativen Organe ab.

Die Stärke ist in Form von Stärkekörnern vorhanden, organischen Gebilden im Endosperm, welche in, mit Wandungen verschlossenen Zellen, in gedrängten Massen angehäuft sind. Handelsware ist indes nicht Gerstenstärke, sondern Weizen-, Mais-, Reis- und Kartoffelstärke.

Das Stärkemehl, so hohen Reinheitsgrad es auch besitzen mag, enthält 97—98% Reinstärke, 0,3—1,5% Eiweißstoffe, 0,1—1,6% Fett und Faser, 0,2—0,6% Asche. Absolut trockene Stärke zieht außerordentlich leicht Wasser an. Der Wassergehalt der Handelsstärke ist 18—21% bei Kartoffelstärke, 12—15% bei Mais- und Weizenstärke und 12—14% bei Reisstärke.

Die Stärkekörner von Gerste bilden bezüglich der Größe zwei Gruppen. Die kleinen Körner sind mehr rund, die großen mehr linsenförmig gestaltet.

Erstere haben einen Durchmesser von 1,6—6,4 μ, letztere einen Durchmesser von 10,8—32,8 μ und gleichen völlig den Weizen- und Roggenstärkekörnern, von denen sie nur durch einen kleinen Abfall in der Größe abweichen. Die großen, welche einen 2,5 bis 3 mal so großen Durchmesser wie die Kulturhefezellen haben, unterscheiden sich insofern von den kleinen Körnern, als sie eine konzentrisch verlaufende Schichtung aufweisen, welche allerdings nicht überall ersichtlich ist, und bei den kleinen Körnern fehlt.

Die Stärkearten bestehen aus einfachen, echt und unecht zusammengesetzten Körnern. Aus einfachen Körnern besteht die Kartoffelstärke und die Weizenstärke. Mais- und Reisstärke haben meist echt zusammengesetzte, aber auch unecht zusammengesetzte Körner.

Maisstärke: Form rund, kugelig oder elliptisch.

Reisstärke: Fünf- bis sechseckig, scharfkantig, kristallartig.

III. Verhalten der Stärke.

Die Stärke ist weder in Wasser noch in Alkalien löslich. In Wasser quillt sie beim Erhitzen zu einem Kleister auf. Die Verkleisterungstemperaturen der verschiedenen Stärkearten sind verschieden, was jedenfalls auf die verschiedene Dichte in der Lagerung der Trichite zurückzuführen ist. Auch die Verschiedenheit in der Größe spielt dabei eine Rolle. So verkleistern nach O. Saare die größeren Stärkekörner bei der gleichen Stärkeart leichter als die kleineren.

Die Verkleisterungstemperaturen sind nicht immer scharf zu erfassen. Vom Beginn der Verkleisterung bis zur völligen Verkleisterung liegt immer eine Temperaturspanne von mehreren Graden. Von den verschiedenen Autoren werden die Verkleisterungstemperaturen verschieden angegeben, wie aus nachstehender Zusammenstellung zu ersehen ist, was u. a. auch auf die Anwendung verschiedener Methoden zurückgeführt werden muß, aber auch auf das Verhältnis von Wasser zu Stärke, auf Alter der Stärke: ob Frischfrucht- oder Altfruchtstärke verwendet ist, und ferner darauf, daß es sich nicht um plötzlich eintretende Veränderungen, sondern um allmähliche Zustandsänderungen handelt.

Stärkeart	Beginn des Verkleisterungszustandes		Völlige Verkleisterung		
	Lippmann	Lintner	Lippmann	Lintner	Pringsheim
	Temperatur Grad C		Temperatur Grad C		
Gerste . . .	57,5	—	62,5	80,0	—
Weizen . . .	65,0	60,0	67,0	80,0	62,0
Gerstenmalz.	—	—	—	80,0	—
Kartoffel . .	59,0	55,0	63,0	65,0	72,0
Reis	59,0	70,0	61,0	80,0	72,0
Mais	55,0	65,0	63,0	75,0	68,0

Säuren, Laugen und Salze beeinflussen Quellung und Verkleisterungstemperatur. Bei den Salzen kommt namentlich den Anionen eine maßgebende Bedeutung zu. In den geringsten Konzentrationen wirken sie quellungshemmend, d. h. steigern die Verkleisterungstemperaturen; mit wachsender Konzentration bei Überschreitung einer gewissen Grenze dagegen fördernd. In der Richtung von Quellungshemmung zu Quellungsförderung ordnen sie sich in die Hoffmeister-Paulische Ionenreihe ein: Sulfat, Oxalat, Tartrat, Azetat, Chlorid, Karbonat, Nitrat, Bromid, Jodid, Rhodanid.

Den Salzen ähnliches Verhalten besitzen die Säuren.

Glukose, Gummi, Glyzerin wirken quellungshemmend.

Alkalien wirken im Gegensatz zu den Säuren und Salzen quellungsfördernd, auch schon in sehr verdünnten Lösungen. Bei Überschrei-

tung der Konzentration über eine gewisse Grenze kann sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Kleisterbildung erfolgen.

Um Kaltwasserkleister, ein für technische Zwecke vielfach begehrtes Erzeugnis herzustellen, kann man sich verschiedener Methoden bedienen: a) Mit Wasser zu Brei angerührte Stärke wird beim Übergang über heiße Zylinder verkleistert, dann getrocknet und vermahlen. b) Die Stärke wird mit trockenen kaustischen Alkalien versetzt, und dann durch organische Säure wieder neutralisiert. c) Unter Zusatz von kleinen Mengen von Neutralsalzen wird Stärke verkleistert und dann getrocknet. d) Man verfährt auch in der Weise, daß Stärke, in der üblichen Weise verkleistert, durch Diastase vorsichtig behandelt wird, so daß noch keine Dextrinbildung erfolgt, worauf die Masse dann über Heißwalzen getrocknet wird. Da die Kaltwasserkleister mehr oder minder starke Neigung zur Klumpenbildung aufweisen, werden Zusätze von Leim, Gelatine, Gummi, Dextrin, schwachen Alkalisalzen usw. gemacht, welche die Klumpenbildung verhindern.

Erfolgt die Erhitzung des Stärkekleisters über die Verkleisterungstemperatur, und besonders über Kochtemperatur hinaus, so vollzieht sich eine Änderung der kolloidalen Eigenschaften. Aus dem zweiphasigen Zustand wird eine anscheinend homogene kolloidale Lösung, und der Dispersitätsgrad nimmt zu. Der Zweiphasenzustand umfaßt die Lösung der Amylose und die gallertartige Quellmasse der Hüllsubstanz (Amylopektin). Die Quellung nimmt mit längerer Einwirkung des Druckes über Kochtemperatur mehr und mehr ab, und geht in den gleichmäßigen Lösungszustand über, zurück bleibt eine flockige Masse.

Aus der einige Stunden auf 120° C erhitzten Stärkelösung kann das Amylopektin als gallertartige Masse von der kolloidalen Lösung in reinem Zustand abgeschieden werden.

Die aus verschiedenen Stärkearten hergestellten Kleister verhalten sich bezüglich der Lösung, der Viskosität und des Dispersitätsgrades verschieden.

Ein beständiger Zustand tritt bei der Erhitzung unter Druck erst ein, wenn die Phosphorsäure aus der Esterbildung im Amylopektin freigemacht ist.

Werden der Stärke unter Behandlung mit Säuren und unter Waschen mit destilliertem Wasser die basischen Bestandteile entzogen, oder diese durch Zusatz von Säuren bis zur Neutralisation gegen Methylorange entfernt, so geht die Viskosität des Stärkekleisters zurück. Nach Wolff und Fernbach hängt das mit dem Übergang der sekundären in die primären Phosphate, nach Samec[1]) eher mit der dabei entstehenden Bildung von OH-Ionen zusammen, wobei die Stärke bis zu einem ge-

[1]) Samec, Kolloidchemie der Stärke. 1927.

wissen Grade immer saurer wird. Gleich den Säuren wirken die Neutralsalze erniedrigend auf die Viskosität.

Besitzen die Stärken indes eine alkalische Reaktion, so verursacht diese, im Unterschied zu der Wirkung der Säure, anfänglich eine wesentliche Viskositätssteigerung.

Mit steigenden Alkalimengen nimmt indes die Viskosität beim Kochen unter Druck nicht ständig zu, sondern sinkt wiederum nach Erreichung eines Maximums. Zunehmende Druckkochzeit verringert ebenfalls die Viskosität.

Die Ursache für die hohe Viskosität der Lösungen der nativen Stärke ist in dem Phosphorsäureester des Amylopektins zu suchen. Wird die Phosphorsäure daraus abgespalten, geht die Viskosität zurück. Eine Viskositätsverminderung tritt aber auch ein bei der Zertrümmerung der primären Molekülaggregate, ohne daß der Phosphor von den gebildeten Abbauprodukten abgetrennt wird. Mit Vorgängen dieser Art ist die Verflüssigung der Stärke durch Einwirkung geringer Mengen von Diastase zu erklären (S a m e c).

Wird Stärke mit 7,5% Salzsäure 7 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur der Ruhe überlassen, und die Säure durch Auswaschen entfernt, so erhält man l ö s l i c h e S t ä r k e , welche eine Veränderung des Kornes gegenüber der natürlichen indes nicht erkennen läßt (L i n t n e r). Auch durch Erhitzen von Stärke in Glyzerin bis auf 190° C, durch Erhitzen von mit Säuren gewaschener und getrockneter Stärke während 1½ Stunden in trockenem Zustand auf 100—110° C, oder durch Ausfällung der Stärke aus Stärkekleister unter Verwendung von Azeton (F e r n b a c h), oder durch Kochen einer wässerigen Stärkemilch mit verdünnter Salzsäure bis zur wasserklaren Lösung und Fällung der erkalteten Flüssigkeit mit Alkohol (F ö r s t e r), durch Herstellung einer Kalilaugen-Stärke unter Verwendung 1%iger Kalilauge, Erhitzen dieser Stärkemilch bis zur Dünnflüsisgkeit, Neutralisation mit Essigsäure, Fällung mit Alkohol (W r o b l e w s k y), oder durch Behandeln der Stärke mit Natriumsuperoxyd in der Kälte (S y n i e w s k i) bzw. mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von etwas Ammoniak, läßt sich lösliche Stärke herstellen.

Die n a t ü r l i c h e Stärke besitzt infolge ihres Gehaltes an Phosphor- und Kieselsäure den Charakter einer kolloidalen Säure. Durch Behandlung mit Salzsäure und nachträglichem Auswaschen lassen sich die basischen Bestandteile entfernen, während die Phosphorsäure als Phosphorsäureester, an das wasserunlösliche Amylopektin gebunden, zurückbleibt. Andererseits läßt sich die Phosphorsäure z. B. aus der Kartoffelstärke schon durch hartes Waschwasser entfernen, indem der Kalk des Waschwassers die in Form eines sauren Salzes vorhandene Phosphorsäure neutralisiert.

Bei der technischen Stärke kann je nach der Vorbehandlung mit

Alkalien oder Säuren die Reaktion eine verschiedene sein. Der kolloidalen Stärke kommt bei ihrer großen Oberfläche eine weitgehende Adsorptionsfähigkeit zu. Im Unterschied zu der Adsorptionsfähigkeit gegen Säuren und Salze, welche sich in sehr geringen Grenzen bewegt, kommt der Stärke ein sehr großes Aufnahmevermögen gegen Basen zu. Dabei wirken Kalium- und Natriumsalze erhöhend auf die Adsorption von Natriumhydroxyd, und zwar in um so stärkerem Maße, je stärker die Konzentration der betreffenden Salze ist. Die Gegenwart von Salzen hat auch zur Folge, daß viel größere Mengen von Alkali adsorbiert werden, ohne zur Verkleisterung zu führen, als es bei fehlender Salzmenge der Fall ist.

In der Adsorption von Basen sieht A. Rakowsky die Bildung von Amylaten (alkoholartige Verbindungen), wobei sich die Basen unter gleichzeitigem Zutritt von Wasser an die Stärke anlagern.

Das Vermögen der Stärke, Farbstoffe aufzunehmen, ist ein sehr verschiedenes, und wird durch die Natur der Farbstoffe, sowie durch die Art der Stärke bestimmt. Der Auffassung, der u. a. Freundlich das Wort spricht, wodurch der Färbungsvorgang als Adsorption anzusehen ist, steht die andere gegenüber, welche in ihr einen Lösungsvorgang sieht. Das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Stärkearten gegen bestimmte Farbstoffe wird auch zur Unterscheidung bzw. zur Feststellung von Vermischungen verschiedener Stärkearten benutzt.

Durch bestimmte Vorbehandlung löslich gemachte Stärke liefert Lösungen, von denen unter Umständen mehr als die Hälfte der Stärkeanteile durch Kollodium filtrierbar ist. Eine bestimmte Vorbehandlung ist erforderlich, um der nativen Stärke die Basen und das Wasser zu entziehen, deren Vorhandensein die Kollodiumfiltration der Stärkelösung verhindert. Eine solche aus mit Salzsäure gewaschener und 48 Stunden bei 80° C getrockneter Stärke gewonnene ultrafiltrierte Sole ist (nach Fouard) klar, besitzt infolge des Gehaltes an freier Phosphorsäure saure Reaktion, zeigt einen sehr schwachen Tyndall-Kegel, erzeugt mit Jod je nach dem Grad der Peptisation und des Angriffs des Amylopektins eine blaue, bzw. violette bzw. in Rot übergehende Farbe, und läßt sich mit Salzsäure in kürzester Zeit quantitativ in Glukose überführen. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt allmählich, bei Gefriertemperatur sofort, durch Ausscheidung eines kleinen Anteils der Stärke Koagulation ein, welche bei zunehmender Konzentration der Lösung schließlich zur Bildung eines kompakten Geles führt.

Ähnliches Verhalten zeigt Stärke, welche durch ultraviolette Strahlen löslich gemacht wird (Same).

Die Stärkelösung unterliegt im Laufe der Zeit einer Veränderung in ihren äußerlichen Eigenschaften, welche auf kolloidchemische Vorgänge zurückzuführen ist. Sie altert. Auf zunehmende Trübung

folgt bei verdünnten Lösungen die Ausscheidung von Flocken, in konzentrierten Lösungen die Bildung einer Scheingallerte. Der Ausflockung unterliegen besonders die Amyloseanteile, denen eine ausgesprochene Neigung zur Agglutination eigen ist, und welche in frischen Lösungen noch einen gewissen Schutz durch das Amylopektin genießen. Mit der Alterung zersetzt sich indes das Amylopektin, verliert Phosphorsäure, läßt damit in seinen kleisterbildenden Eigenschaften nach, und verliert zugleich seine Schutzwirkung gegenüber der Amylose.

Säuren und saure Salze begünstigen, Laugen und alkalisch reagierende Salze halten die Alterung auf. Niedrige Temperaturen beschleunigen sie.

Mit der Alterung der Stärkelösung geht eine Zunahme der Aggregate und eine Abnahme des Dispersitätsgrades, sowie des durch Kollodiumfilter filtrierten Anteils Hand in Hand.

Die bei der Alterung entstehenden Aggregate sind insofern verändert, als sie nach der Rücklösung nicht denselben Dispersitätsgrad aufweisen, wie die in der nativen Stärke vorhandenen Aggregate, sondern den Dispersitätsgrad der löslichen Stärke.

Jede Stärkeart, gleiche Vorbehandlung vorausgesetzt, ist durch einen bestimmten konstanten Dispersitätsgrad ihrer Lösungen gekennzeichnet. Für die Höhe des Dispersitätsgrades ist die Größe der bei der Peptisation nicht angegriffenen Teile (der primären Molekularaggregate Samecs) maßgeblich.

Als Altern wird die spontane Verringerung des Dispersitätsgrades bezeichnet. Bei Suspensoiden drückt es sich in einer Verminderung, bei Emulsionskolloiden in einer Erhöhung der Viskosität aus. Erhöhung der Temperatur führt meist zu einer Erhöhung des Dispersitätsgrades, und zu einer Abnahme der Viskosität, meistens auch zur Denaturierung. Schütteln und Elektrolyteinwirkungen sind imstande, Koagulation hervorzurufen.

Die mit dem Altern verbundene Änderung des Viskositätszustandes kann verschieden erklärt werden. Nach der einen Auffassung (Samec) ist die Ursache in der verschiedenen Stärke der Hydratation durch die verschiedene Bindung der Phosphorsäure zu suchen. Eine Zunahme der Hydratation bedingt eine Steigerung, eine Abnahme derselben eine Verminderung. Der Amylose-Phosphorsäureester, welcher als kolloidaler Elektrolyt anzusehen ist, besitzt negativ elektrische Ladung. Mit dem Übergang der primären Phosphate in die sekundären findet eine Steigerung der aktiven Phosphationen statt, welche stärker hydratisiert sind, und damit erhöhend auf die Viskosität wirken. Bei Steigerung des Alkalis über gewisse Grenzen hinaus kommt es infolge der Entstehung neuer Bindungsverhältnisse zwischen dem Alkali und der Stärke zu einer weiteren Steigerung der Viskosität.

Andererseits haben starke Säuren die Eigenschaft, die Phosphorsäure aus ihren Bindungen frei zu machen, was zur Einschränkung ihrer

Ionisation, zur Verminderung der Hydratation, und damit zur Verminderung der Viskosität führt.

Der anderen Ansicht (H. G. Bungenberg de Jong) liegt die Auffassung zugrunde, daß Stärkelösungen mehrphasige Kolloide darstellen. Die Stärketeilchen sind negativ geladen, Säure und Salze bewirken Entladung und vermindern die Reibung der Lösung. Natronlauge bewirkt zunächst Aufladung und dabei Reibungsanstieg, mit zunehmender Konzentration Entladung und mit noch höheren Konzentrationen durch Verstärkung der Hydratation [1]), wieder Reibungsanstieg. Die Ladung der Teilchen und die bei ihrer Bewegung entstehenden kataphoretischen Ströme sind maßgebende Faktoren für die Viskosität [2]).

In gleicher Richtung wie die Beeinflussung der Viskosität bewegt sich auch die der Oberflächenspannung. Stärkelösungen, denen die basischen Elemente völlig entzogen sind, besitzen eine etwas geringere Oberflächenspannung als reines Wasser. Mit der Alterung von Stärkelösungen wird die Oberflächenspannung geringer, desgleichen bei der Neutralisation durch Lauge.

Je nach der Reinheit, und namentlich mit dem verschiedenen Gehalt an Phosphorsäure besitzen die Stärkelösungen verschiedene elektrische Leitfähigkeit, welche sich auch ändert, sobald durch besondere Verhältnisse eine Veränderung des Amylopektins eintritt. Druckkochen z. B. und Alterung führen zu einer Steigerung.

Die Stärken zeigen ein verschiedenes optisches Verhalten ihrer Lösungen, wobei Herkunft, Reinheit, Reaktion und Art der Vorbehandlung maßgeblich sind. Säuren und Laugen führen zu einer Erniedrigung der Drehung.

Von besonderer Bedeutung ist das Verhalten der Stärke zu Jod.

Die auf Zusatz von Jod entstehenden Färbungen bewegen sich innerhalb der Reihenfolge von gelb, braun, rot, violett und blau. Von großem Einfluß darauf ist der Wassergehalt der Stärke und der Lösungsgrad der entstandenen Jodstärke.

Beim Zusatz von Jod zu einer Aufschlämmung von Kartoffelstärke in Wasser färben sich zuerst die inneren, und später die äußeren Schichten. Erstere nehmen eine blaue, letztere eine violette Farbe an. Absolut trockene Stärke färbt sich mit Jod nicht blau, sondern gelb bis braun. Tritt bei jeweiliger Behandlung eine Erhöhung der Löslichkeit der Jodstärkeverbindungen ein, so ist damit ein Übergang in den braunen bzw. gelben Farbton verbunden. Befindet sich die Jodstärkeverbindung im Zustand nahe der Fällung, so entsteht eine Blaufärbung.

Lösungsmittel wie Alkohol wirken entfärbend. Wird z. B. alko-

[1]) Als Hydratation bezeichnet man den Vorgang der Verbindung von Molekülen der dispersen Phase mit Molekülen des Dispersionsmittels, wenn das Dispersionsmittel aus Wasser besteht.

[2]) Samec, Kolloidchemie der Stärke. 1927.

holische Jodlösung zu alkoholischer Stärkeaufschlämmung zugesetzt, so bildet sich eine Gelbfärbung; wird dann wieder durch Zusatz von Wasser eine Ausscheidung hervorgerufen, so geht die gelbe Farbe nach und nach in eine blaue über. Andererseits wird durch wässerige Jodlösung blau gefärbte Stärke durch Zusatz von Alkohol in gelb umgefärbt. Nicht minder ist eine Reihe anderer Stoffe imstande, entfärbend zu wirken. Jodide und besonders Jodkalium wirken mit steigenden Zusätzen entfärbend.

Entfärbend wirken u. a. auch Alkalien, schweflige Säure, Natriumthiosulfat, Phenole, Proteine, Bierhefe, Gerbsäure, Malzauszug. Formaldehyd verhindert eine Blaufärbung.

Die jeweils eingetretene Färbung ändert sich bei Entziehung des Wassers, wie z. B. durch Eintrocknen, nicht. Ein eigenartiger Farbenwechsel wird beim Eintrocknen von Dextrinlösungen, welche mit Jod angefärbt sind, und dadurch eine rote Farbe angenommen haben, beobachtet, indem beim Übergießen des eingetrockneten Joddextrins aus der roten eine blaue Farbe entsteht.

Jodstärke indes, welche in Wasser verteilt ist, und der Luft ausgesetzt bleibt, entfärbt sich.

Auch durch Erwärmen wird eine Entfärbung hervorgerufen. Erfolgt die Erwärmung schnell und tritt darauf sofort Abkühlung ein, so bildet sich die Blaufärbung wieder zurück. Eine Entfärbung bleibt bei der Erwärmung indes dann aus, wenn ausreichend Jod vorhanden ist.

Das Verwandtschaftsvermögen zu Jod ist in den verschiedenen Stärkearten verschieden ausgebildet. So verhält sich Weizenstärke z. B. anders wie Kartoffelstärke. Mit Jod gefärbte Weizenstärke bzw. gefärbtes Dextrin geben ihr Jod an nachträglich in die Lösung eingetragene Kartoffelstärkekörner ab, und entfärben sich, während die Kartoffelstärkekörner sich bläuen. Dextrinhaltige Stärkeaufschlämmungen bzw. Lösungen färben sich nach Zusatz von Jod zuerst blau, entfärben sich wieder zu rot, um erst nach erneutem Zusatz von Jod endgültig zu bläuen. Die Dextrine sättigen sich infolge ihrer großen Verwandtschaft zu Jod erst ab, ehe blau gefärbte Jodstärke sich bilden kann.

Gekochte Stärke vermag mehr Jod aufzunehmen als rohe Stärke. Jodstärke konstanter Zusammensetzung wird gewonnen, wenn eine quantitative Aufnahme von Jod eingetreten ist, das ist der Fall, wenn 127 g Jod von 1635 g Stärke aufgenommen sind [1]), wobei sich für die Jodstärke die Formel $(C_6H_{10}O_5)_{10}J$ ergibt.

Jodstärken, welche unter Verwendung von gelöster Stärke hergestellt werden, weisen eine andere Zusammensetzung auf. Dabei ist es auch wieder unterschiedlich, ob die Herstellung auf kaltem Wege, oder durch Erhitzen von gelöster Stärke mit Jod erfolgt. Für die auf

[1]) Nach J. Mellanby; aus Samec, Kolloidchemie der Stärke.

erstere Weise bereitete Jodstärke hat man die Formel $(C_6 H_{10} O_5)_{12} J_2$; für die auf letzterem Wege bereitete die Formel $(C_6 H_{10} O_5)_{12} J$ aufgestellt.

Ob die Jodstärke als eine Adsorptionsverbindung, oder als Lösung, oder als chemische Verbindung aufzufassen ist, gilt als strittig.

Stärkelösungen besitzen, wie aus Versuchen mit Silber- und Gold-Salzlösungen hervorgeht, nur in geringem Maße die Eigenschaft eines Schutzkolloids. Stärkelösungen mit ersterem Salz verfärben sich unter Einwirkung des Tageslichts nach und nach bis zum Braun, mit Goldsalzlösungen, und das auch schon im Dunkeln, über violett bis rot. Die Stärke- Silber-, bzw. Goldsolen unterliegen bald der Veränderung, namentlich bewirken Säuren und Salze mit sauren Eigenschaften schnell eine Koagulation, während Basen und Salze mit basischen Eigenschaften die Ausfällung verzögern.

Die Stärke läßt sich aus ihren wässerigen Lösungen durch verschiedene Mittel wieder ausfällen. Ausfällung erfolgt u. a. durch Aussalzen mit Sulfaten der Alkalien, Erdalkalien und des Ammoniums. Fällungswirkungen rufen auch Bleiazetat, Tannin, Alkohol und Azeton hervor. Auch die in Gerste, Weizen, Roggen und den entsprechenden Malzen vorkommende Koagulase fällt Stärke aus den wässerigen Lösungen aus. Da die Rohfrucht von Gerste, Weizen, Roggen indes kein stärkeverflüssigendes Enzym enthält, welches in Tätigkeit treten muß, wenn das koagulierende Enzym arbeiten soll, so bleibt eine Koagulation bei Verwendung von Gersten- bzw. Weizenauszügen aus. Sie tritt dagegen aber ein, wenn statt der Rohfrucht Malz verwendet wird, in welchem beide Enzyme, das stärkeverflüssigende und das koagulierende vorkommen. Längeres Erhitzen des Auszugs auf 60° C, wodurch Abtötung des koagulierenden Enzyms erfolgt, hält ebenso wie geringe Säuremengen die Koagulation auf.

Eine besondere Art der Abscheidung führt zur Erzeugung der „künstlichen" Stärke. E. Roux bediente sich der Kartoffelstärke, welche zuvor hohem Druck ausgesetzt worden war. Die hierbei ausgeschiedene Stärke wurde nach nochmaligem Auflösen in Wasser von 155° C und darauffolgender Abkühlung als körnige Masse abgeschieden. Sie stellt die künstliche Stärke dar. Aus gealterter Kartoffelstärkelösung schied Reychlar durch Malzauszug ein Koagulum ab, welches ebenfalls durch Wiederlösen bei 145—150° C und Abkühlen künstliche Stärke lieferte.

Die künstliche Stärke verhält sich gegen Jod wie natürliche Stärke, verkleistert aber schwerer. In Natronlauge ist sie vollständig löslich.

Mit den verschiedenen Metallsalzen vermag sich Stärkelösung zu Stärkemetallverbindungen umzusetzen. Das durch Einwirkung von Lauge entstehende Stärkekalium bzw. -natrium stellt eine amorphe Substanz dar, welche in Wasser löslich ist, alkalische Reaktion besitzt, durch

Alkkohol aus wässeriger Lösung ausgefällt wird, und sich mit Jod nach Abstumpfung durch Säure blau färbt. Stärkekalzium und Stärkestrontium entstehen durch Vermischen der entsprechenden Saccharate mit Stärkelösung. Stärkebarium bildet sich durch Einwirkung von Barytwasser, Stärkeblei durch Einwirkung von ammoniakalischer Bleiazetatlösung, Stärkezinn durch Verreiben von Stärke mit Zinnchlorid, Stärkekupfer durch Einwirkung von Kupferoxydammoniak auf Stärkelösung.

Von Formaldehyd wird Stärke unter Bildung von Formaldehydstärke gelöst. Die Verbindung, „Amyloform" genannt, ist in kaltem und heißem Wasser unlöslich, liefert keinen Kleister, kann bis auf 180° C erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen, färbt sich nicht mit Jod und wird durch Wasser, noch schneller durch verdünnte Säuren und Alkalien hydrolysiert. Die Hydrolysation führt zur Bildung eines Abbauproduktes, welches in heißem Wasser vollkommen löslich und jedenfalls als Amylodextrin anzusehen ist.

Mit Säuren bildet Stärke Ester.

Stärke, in Ameisensäure in der Hitze gelöst, stellt eine fadenziehende gummiartige Masse dar. Wird diese in Wasser gegossen, so scheidet sie sich in Flocken aus, welche bei weiterem Wasserzusatz körniges Aussehen annehmen, und in trockenem Zustand ein weißes Pulver darstellen. Wird die gummiartige Masse mit dem gleichen Gewicht 90%iger Ameisensäure versetzt und einige Minuten weiter erhitzt, so bildet sich statt der Flocken nach dem Eingießen in Wasser eine plastische, weiche Masse, welche sich ähnlich der Kunstseide zu Fäden ausziehen läßt.

Mit Eisessig bilden sich, wenn trockene Stärke damit auf 95—105° C erhitzt wird, die Azetate, deren Beschaffenheit von dem Verhältnis zwischen Stärke und Eisessig, und von der Dauer der Erwärmung abhängig ist. Bei Verwendung gleicher bzw. geringerer Mengen Eisessig als Stärke entstehen Produkte, welche sich in Wasser nicht lösen, aber bei andauerndem Erhitzen auf Kochtemperatur in Lösung gehen, sich mit Jod rot färben, nach Abstumpfung mit Alkali aber blaue Reaktion geben. Die mit größeren Mengen Eisessig gewonnenen Azetate sind wasserlöslich und lassen sich durch Alkohol wieder ausfällen.

Zur Azetylierung wird außer Eisessig auch Essigsäureanhydrid, dieses auch in Verbindung mit Katalysatoren wie Schwefelsäureanhydrid, Halogenwasserstoffen, Chlorzink, Chloraluminium u. a., sowie Azetylchlorid benutzt. Die dabei gebildeten Produkte sind je nach der Stärke der Azetylierung mehr oder weniger weit abgebaut, und zeigen dementsprechend mit Jod Färbungen, welche zwischen blau und rot, bzw. gelb sich bewegen.

Azetylierungsprodukte dienen vielfach wertvollen technischen Zwecken, u. a. werden sie zur Herstellung von Films verwandt.

Mit Salpetersäure bilden sich Stärkenitratester. Die niedrig nitrier-

ten Produkte sind sowohl in Wasser als auch in Alkohol unlöslich; die höher nitrierten zeigen indes mit steigendem Nitratgehalt bis zur völligen Lösung steigende Löslichkeit. Die ersteren sind Körper mit Explosionskraft.

Durch Verreiben mit konzentrierter Schwefelsäure entstehen die Stärke-Schwefelsäureester, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Die Ester haben eine noch schwächere Beständigkeit wie die stärkeren Nitrate, sie zerfallen schon in der Kälte, schneller beim Kochen, wobei sich die Schwefelsäure abspaltet und der Stärkeanteil verzuckert wird.

IV. Der chemische Aufbau.

Die unter dem Mikroskop als organische Gebilde kenntlichen Stärkekörner sind nicht von einheitlicher Natur. Sie „wachsen" wie die Kristalle durch Anlagerung. Dabei wird (nach Nägeli) die äußere Schicht, als die ältere, wasserärmer als die inneren. An dem kristallinischen (sphäro-kristallinischen) Aufbau sind die vielseitigsten Abstufungen zwischen Kristallgruppen, welche deutlich Einzelkristalle erkennen lassen, und kleinste Sphärokristalle, bei welchen Einzelkristalle nicht mehr feststellbar sind, beteiligt. Die Grundelemente der Sphärokristalle stellen nadel- bzw. faserförmige Kristalle dar, welche von A. Meyer als Trichite bezeichnet werden. Auf Grund von röntgenologischen Kristallanalysen hat man festgestellt, daß diese in den organischen Systemen vorhandenen, länglichen, kristallinischen Teilchen eine Länge von 3—5 Millionstel cm besitzen. Die Trichite, welche zu Büscheln vereinigt sind, lassen sich kenntlich machen, wenn das Stärkekorn zu schwacher Quellung gebracht wird. Die einzelnen Schichten unterscheiden sich voneinander durch verschiedene Dichte und Länge der Trichiten und durch verschiedene Dichte der Anlagerung der Trichiten in Büschelform.

Schon Nägeli und de Vries beobachteten, daß die einzelnen Teile des Stärkekorns eine ungleiche Widerstandsfähigkeit gegen chemische und physikalische Eingriffe zeigen. A. Meyer führte dann die Bezeichnung α-Amylose für den Bestandteil ein, welcher bei verschiedenen Behandlungen zurückblieb, während für den Rest die Bezeichnung β-Amylose gegeben wurde. Wie neben Meyer dann Brown, Heron, Syniewski feststellten, erfolgt durch Einwirkung von Malzauszug auf α-Amylose keine restlose Verflüssigung, sondern es verbleibt ein kleiner Rest in Form eines flockigen Niederschlages. Maquenne erbrachte insofern neue Feststellungen, als er zeigte, daß die Menge des bei der Einwirkung des Malzauszuges verbleibenden Restes von der Konzentration und dem Altern des Kleisters und der Vorbehandlung des Kleisters bzw. der Stärkelösungen, sowie von der Einwirkungstemperatur der Diastase abhängig ist. Sie wächst mit der Konzentration

und dem Alter des Kleisters. Ihre Bildung wird verlangsamt, wenn der Kleister vor dem Altern kurze Zeit auf Kochtemperatur bzw. über Kochtemperatur erhitzt wird. Für die Bildung dieses gegen Malz widerstandsfähigen Teils der Stärke führt Maquenne die Bezeichnung Retrogradation ein.

In Gemeinschaft mit E. Roux machte Maquenne den Vorschlag, die Bezeichnung α-Amylose bzw. Amylozellulose fallen zu lassen, dafür unter dem Namen Amylose den Anteil im Stärkekorn zu bezeichnen, welcher sich in Wasser ohne Kleisterbildung löst, durch Malzauszug restlos in Maltose übergeführt wird, und sich mit Jod blau färbt. Für den übrigen Bestandteil des Stärkekorns, welchem allein die Kleisterbildung zufällt, schlugen sie den Namen Amylopektin vor.

Nach Untersuchungen von Schryver[1]) ist am Aufbau des Stärkekorns auch noch eine Hemizellulose (Amylo-Hemizellulose) beteiligt. Sie bildet die äußerste Schicht, kommt auch in kleinen Mengen in unmittelbarer, nicht abtrennbarer Verbindung mit der Stärke im Innern des Stärkekorns vor. Die Hemizellulose findet sich nur in den Getreidesamen; Kartoffelstärke ist frei davon.

Bezüglich der Verteilung von Amylose und Amylopektin stellten Ling und Nanji[2]) fest, daß um den Kern des Stärkekorns eine sphäroid-kristallinisch aufgebaute Amyloseschicht gelagert ist, welche 25% des ganzen Amylosegehaltes beträgt, und daß die übrigen Amyloseteile in den Amylopektinschichten gleichmäßig kolloid verteilt sind. Die um den Kern gelagerte Amyloseschicht ist durch Wasser extrahierbar, der in den Amylopektinschichten verteilte Anteil jedenfalls infolge fester Verbindung mit dem Amylopektin dagegen nicht extrahierbar.

Nach Ling und Nanji besteht die Stärke der Samen- wie Knollengewächse aus 59,5—61% Amylose und 29—30,5% Amylopektin, sowie aus 8—10% Hemizellulose. Amylose und Amylopektin verhalten sich danach mengenmäßig wie 2 : 1. Samecs Angaben weichen hiervon wesentlich ab; ihnen zufolge beträgt der Gehalt an Amylose bei Knollenstärke nur 17—20%, bei Samenstärken 21—37%. Die Abweichungen erklären sich dadurch, daß Samec unter Amylopektin nur den kleisterbildenden Anteil des Stärkekorns versteht, während Ling und Nanji den Amylosegehalt aus der Hydrolyse der Stärke mit Gerstendiastase errechnen.

Unter Benutzung des ultravioletten Lichtes versuchte dann M. Samec weiteren Aufschluß über die Verteilung der einzelnen Bestandteile im Stärkekorn zu erhalten. Er fand, daß aus den verschiedensten Schichten sich verschieden verhaltende Lösungen gewinnen lassen. Die Lösungen, aus dem inneren Teil (Amylose-Inhaltssubstanz) ge-

[1]) Claysen und Schryver, Biochem. Journ. 1923, 17, 493 und Schryver und Thomas, desgl., S. 497.

[2]) Ling und Nanji, Journ. Chem. Soc. 1923, 123, 2671.

wonnen, enthalten keine durch Elektrodialyse fällbare Substanz; die Lösungen aus den widerstandsfähigen Teilen geben eine gallertartige Ausscheidung; die Lösungen aus den äußeren Schichten enthalten eine durch Zentrifugieren abtrennbare Masse. Diese kolloidchemische, mit der Schichtung von innen nach außen in Beziehung stehende Verschiedenheit, läßt auf einen inneren Zusammenhang mit der zunehmenden Aggregation der Substanz schließen. Das wird noch dadurch verstärkt, daß die Amylose frei von Phosphorsäure, Kieselsäure und Stickstoff ist, die die Amylopektinschicht bildenden Teile, sowie die äußere Schicht aber diese Stoffe enthalten, und zwar in der Weise, daß die äußere Schicht phosphorsäureärmer und stickstoffreicher ist. Der Zellkern besteht nach Ling und Nanji aus Eisen und Phosphorsäure in organischer Bindung.

Die Amylose, identisch mit der Flechtenstärke des isländischen Mooses, kommt in zwei verschiedenen Formen vor: einmal als sphäroide Kristalle unmittelbar um den Kern des Stärkekornes, und außerdem als kolloide Verteilung in Durchsetzung mit den Amylopektinschichten. Sie wird durch Laugen und in wässriger Lösung bei hohen Temperaturen unter Druck vollständig gelöst. Aus der Lösung scheidet sie sich körnig wieder aus. (Retrogradation nach E. Roux.) Die Amylose bildet mit Jod Jodadditionsprodukte, welche Blaufärbung geben. Sie ist frei von Elektrolyten, zeigt negative Ladung und scheidet sich beim Gefrieren in wäßriger Lösung aus, das Koagulum löst sich beim Auftauen nicht wieder auf.

Amylopektin, identisch mit dem Glykogen, bildet die Substanz der Stärkehülle, welche in ihrer äußersten Schicht aus Amylozellulose besteht. Bei Behandlung mit Alkalien quillt die Hülle auf, platzt und setzt sich nach einiger Zeit, nach erfolgter Verdünnung mit Wasser, zu Boden. Durch Behandlung mit Pankreassaft kann aus den Amylopektinhüllen die Amylozellulose als Gerüst bloßgelegt werden.

Das Amylopektin, in Wasser und Alkalien unlöslich, wandelt sich beim Erhitzen mit Wasser in Kleister um, löst sich beim Erhitzen auf 130° C zu einer opaleszierenden Flüssigkeit, aus welcher sich eine Rückbildung bzw. Abscheidung nicht wieder vollzieht. Mit Jod bilden sich je nach der Art der Darstellung Verfärbungen von Blau über Braun bis Gelb. Aus dem Amylopektin bilden sich die Dextrine. Es ist elektronegativ geladen und wandert zum positiven Pol (Anode). Es scheidet sich beim Gefrieren ab, und geht beim Auftauen im Gegensatz zu Amylose vollständig wieder in Lösung.

Der Phosphorsäuregehalt der aus verschiedenen Stärkesorten gewonnenen Amylopektine ist verschieden. So wurden gefunden bei Kartoffelstärke 0,171 g, bei der Weizenstärke 0,072 g, bei der Reisstärke 0,012 g bei der Maisstärke 0,041 g [1]).

[1]) M. Samec, Minaeff und Ronzin, Kolloid-chem. Beihefte 1924, S. 203; desgl. Samec, Kolloidchemie der Stärke, 1927.

Der Gehalt an Kieselsäure wurde zu 0,2%, der Gehalt an Stickstoff zu 0,009—0,026% ermittelt[1]).

Phosphorsäure und Kieselsäure sind als Ester eines Kalium-, Kalzium- bzw. eines Kalzium-Magnesium- oder Eisensalzes vorhanden.

Das Amylopektin läßt sich, wie M. Samec gezeigt hat, durch Elektrodialyse in 2 Bestandteile zerlegen.

Der zuerst ausgeschiedene Teil bildet eine elektrolytfreie, aus der Lösung leicht ausfallende Substanz, welche sich mit Jod blau färbt.

Der zweite, (als Erythro-Amylose bezeichnet) im Laufe der Fraktionierung gewonnene Bestandteil löst sich in Wasser und besitzt eine große Lösungsbeständigkeit. Er färbt sich mit Jod rot-violett bzw. rot. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich der Körper nicht wieder aus (retrogradiert nicht); durch Frieren flockt er aus und geht nach dem Auftauen wieder in Lösung.

Die Reindarstellungen von Amylose und Amylopekin kann auf verschiedene Weise durchgeführt werden: Sie geschieht u. a. durch Elektrodialyse nach Samec oder nach folgender Behandlung: [2])

5 proz. Stärkekleister wird bei — 10° C während 12 Stunden dem Ausfrieren überlassen; dabei verwandelt sich das Amylopektin in eine watteartige Masse, welche durch Auswaschen mit Wasser von 60° C von der, die Amylose enthaltenden Lösung getrennt wird. Die Amylose erhält man durch Eindampfen der Filtrate im Vakuum und Fällung mit Alkohol.

Die dem Amylopektin noch anhaftenden Amyloseanteile werden, da durch das Auswaschen mit warmem Wasser nicht sämtliche Amylose beseitigt ist, durch Einwirkung von Malzamylase bei Zimmertemperatur in Maltose aufgespalten, durch Zentrifugieren und Nachwaschen mit Wasser von dem Amylopektin getrennt.

Durch Behandlung von Stärkekleister mit einem Kaltwasserauszug von gemahlener Gerste bei 50° C während 12—24 Stunden läßt sich die Amylo-Hemizellulose, welche durch die Diastase aus der ungekeimten Gerste nicht angegriffen wird, in Flockenform zur Abscheidung bringen, und durch Zentrifugieren, wiederholtes Auswaschen, Kochen, und nochmalige Behandlung mit Gerstendiastase als weißes Pulver gewinnen, welches in kaltem Wasser unlöslich ist, mit heißem Wasser verkleistert, und gelatineartig erstarrt; wenn der Kleister ausreichend gehaltreich genug ist. Die Hemizellulose, welche, nach Ling und Nanji, der Amylohemizellulose die Eigenschaft eines Kieselsäureesters verleiht und als ein Derivat der α-Hexaamylose anzusehen ist, ist stickstofffrei, enthält aber viel Asche (1,2—1,3%), in welcher neben

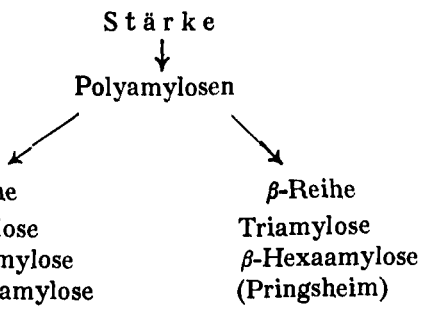
[1]) M. Samec, Minaeff und Ronzin, Kolloid-chem. Beihefte 1924, S. 203; desgl. Samec, Kolloidchemie der Stärke, 1927.

[2]) Ling und Nanji, Berichte der Dtsch. chem. Gesellschaft 1924, Nr. 57, S. 889; desgl. Pringsheim und Wolfssohn.

Phosphorsäure, Kalium, Magnesium und Eisen besonders die Kieselsäure vorherrscht. Ihr wird insofern Bedeutung beigelegt, als sie bei der Hydrolyse der Stärke mit Säuren ausgeschieden wird, und dadurch Trübungen beim Kleister der Gersten-, Weizen- und Reisstärke hervorruft. Malzdiastase führt die Amylohemizellulose ausschließlich in Maltose über. Die günstigste Verzuckerungstemperatur liegt bei 50—55° C. Eine Hydrolyse findet nicht mehr statt, wenn die Temperatur auf 70° C gestiegen ist.

Durch Bac. Macerans[1]) bilden sich aus der Stärke Polyamylosen, kristallisierte Körper (kristallisierte Dextrine) in zwei verschiedenen Reihen. Die α-Reihe, umfassend Di-$(C_6H_{10}O_5)_2$, Tetra-$[(C_6H_{10}O_5)_2]^2$ und α-Hexaamylose $[(C_6H_{10}O_5)_2]^3$ ist mit der Amylose verwandt. Sie bildet mit Jod kristallisierte Jodadditionsprodukte von metallisch glänzenden grün gefärbten Nadeln.

Die β-Reihe, umfassend Tri-$(C_6H_{10}O_5)_3$ und β-Hexaamylose $[(C_6H_{10}O_5)_3]^2$ zeigt Ähnlichkeit mit dem Amylopektin und bildet kristallisierte Jodadditionsprodukte von braunroten Prismen. Die Polyamylosen gehen beim Kochen in wäßrigen Lösungen in einen kolloidalen Zustand über.



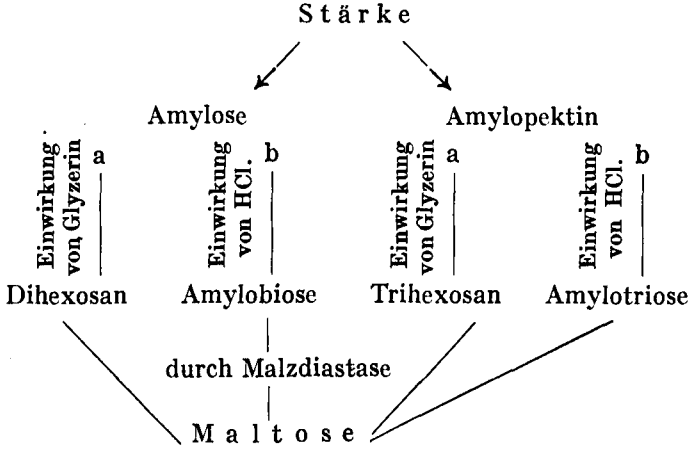
Der Auffassung Pringsheims[2]) bezüglich der Bildung von Triamylose pflichtet Karrer nicht bei, welcher die Triamylose für identisch mit β-Hexaamylose hält, und die Bildung der Hexaamylose aus der Polymerisation der Diamylose erklärt.

Die Pringsheimsche Auffassung von der Annahme eines Trisaccharids in der Stärke wird weiter gestützt durch Versuche zur Aufspaltung der Amylose und des Amylopektins unter Benutzung hoher Temperaturen bei Gegenwart von Glyzerin.

[1]) Durch Einwirkung auf 5%igen Stärkekleister bei 37—38° C erfolgt innerhalb 24 Stunden Verflüssigung unter gleichzeitiger mit Gasentwicklung verbundener Gärung. Der anfängliche obstartige Geruch weicht nach und nach einem säuerlichen. Der Gärungsprozeß, welcher bei Verwendung von Kartoffelstärke zu fast vollständiger Lösung, bei Verwendung von Weizenstärke zu starker Ausflockung führt, ist nach 7—8 Tagen beendet (Schardinger).

[2]) Pringsheim, Die Polysaccharide.

Durch allmähliches Erhitzen in Glyzerin bis auf 190° C spaltet sich die Amylose in Dihexosan und Amylopektin in Trihexosan. Durch Hydrolyse kann nun aus dem Dihexosan Amylobiose, und aus dem Trihexosan Amylotriose erhalten werden. Durch Einwirkung von konzentrierter kalter rauchender Salzsäure läßt sich die Amylose wie das Amylopektin in ein Disaccharid überführen; erstere in Amylobiose, letzteres in Amylotriose. Außer aus der α-Reihe der Polyamylosen bildet sich aber auch Amylobiose aus der β-Hexaamylose. Dihexosan sowie Amylobiose und Trihexosan wie Amylotriose werden durch Einwirkung von Malzdiastase zu 100% in Maltose übergeführt.



Karrer sieht indes in diesen Arbeiten Pringsheims auch noch keinen ausreichenden Beweis für die Annahme eines Trisaccharidkomplexes unter der Begründung, daß die Glyzerinbehandlung bei der hohen Temperatur einen zu rauhen Eingriff in die Substanz darstellt und empfindliche Bestandteile nicht genügend schont.

Er verneint auch die Bildung von Amylobiose durch Einwirkung rauchender Salzsäure, da es ihm nicht gelang, bei seinen Versuchen einen derartigen Körper von fester Zusammensetzung zu erhalten.

Der Grundkörper der Stärke ist nach Karrer allein in dem Maltoseanhydrid zu suchen.

Auch Kuhn[1]) widerspricht der Auffassung Pringsheims, daß die Polyamylosen Desaggregations- bzw. Depolymerisationsprodukte der Stärke, und die Amylose polymeres Maltoseanhydrid von der Zusammensetzung einer polymeren Diamylose seien, weil die Polyamylosen gegen diastatische Fermente sehr widerstandsfähig sind, und auch der Übergang der α-Hexaamylose (ringförmiges Disaccharidanhydrid)

[1]) Annalen 1925, 443, 11 aus Wochenschrift f. Brauerei 1925, Nr. 25—29.

in die β-Hexaamylose (Trisaccharidanhydrid) bei niedrigen Temperaturen in wäßrigen Lösungen dem entgegenstehe.

Da die Angreifbarkeit von Abbauprodukten durch Amylasen aber an die Eigentümlichkeit von Strukturverhältnissen, nicht dagegen an den kolloidalen Zustand gebunden ist, so ist (nach Kuhn) daraus zu schließen, daß weder in den Polyamylosen noch in den Hexosanen die Elementarkörper der Stärke vorhanden sind, zumal die Hexosane die charakteristische Jodfärbung nicht geben, und auch nicht imstande sind, sich zu der kolloidalen Stärkeform zu assozieren. Sie stellen schon sekundäre Umlagerungsprodukte dar. Die wahren Grundkörper der Stärke sind noch unbekannt. Wahrscheinlich kommen dafür aber die α- und β-Bindungen der Maltose in Form der Anhydride in Betracht.

Als Grundkörper sind diejenigen letzten Stoffeinheiten anzusehen, welche selbst, bzw. in Form ihrer Derivate in bestimmten Lösungsmitteln in ihren ursprünglichen chemischen und physikalischen Eigenschaften wieder erstehen.

Nach der einen Auffassung (Pringsheim und Hess) sind die Grundkörper Gebilde, welche als wirkliche Moleküle im hochmolekularen Körper vorhanden sind, also selbständige stoffliche Individuen, mit eignen physikalischen Eigenschaften.

Nach Bergmann handelt es sich um Individualgruppen als kleinste Bausteine, die indes nicht als selbständige, für sich existenzfähige Stoffe anzusehen sind. Dadurch, daß sich die Individualgruppen vereinigen, assoziieren, entstehen hochmolekulare Kolloid- bzw. feste Stoffe. Die Grundkörper werden durch besondere Kräfte, Gitterkräfte, zu größeren Aggregaten (Myzellen) gebunden (assoziiert), wobei Elektrolyte beteiligt sind.

Die Bindung durch diese Kräfte ist bei den hochmolekularen Körpern wie der Stärke eine viel festere als bei den einfach aufgebauten Körpern wie z. B. bei den Kristallen.

Mit diesen neueren Auffassungen der Assoziations- bzw. Aggregationsbindung, denen zufolge man Grundkörper mit wenig Atomen bzw. eng umgrenzte Individualgruppen annimmt, wird die frühere Auffassung, daß sich der Aufbau durch Polymerisation, d. h. in Form der Bildung größerer Moleküle aus einfachen vollziehe, mehr und mehr in den Hintergrund gedrängt.

Mit der Erforschung des Aufbaus der Stärke beschäftigten sich auch J. L. Baker, A. R. Ling und D. R. Nanji. Sie gingen von der Einwirkung von Diastase aus ungekeimter Gerste auf Stärke aus. Aus dem Amylopektin stellten sie ein Abbauprodukt dar, welches den polymerisierten Amylosen sehr ähnlich, durch Malzdiastase je nach den Bedingungen in β-Glykosidomaltose, Maltose, Glukose und Isomaltose übergeführt, und von ihnen als α—β-Hexaamylose bezeichnet wurde. Durch Einwirkung von Malzdiastase, welche zuvor auf 70° C

erhitzt worden war, und Innehaltung einer konstanten Reaktionstemperatur von ebenfalls 70° C, erhielten sie eine Hexatriose (α-Glykosidoisomaltose), welche durch Emulsin (β-Glukosid-Enzym) in Glukose und Maltose, durch Hefemaltase (α-Glukosid-Enzym), sowie Malzdiastase in Glukose und Isomaltose übergeführt wurde.

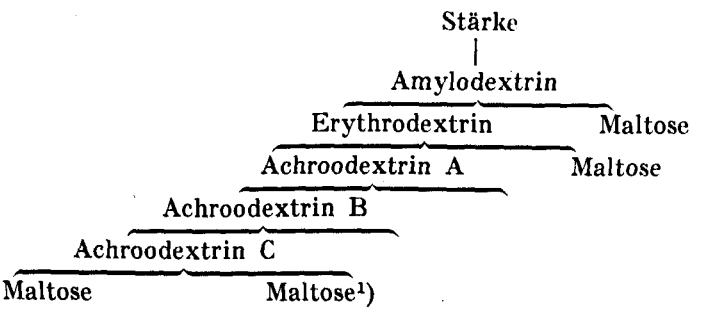
Als Grundeinheit der Amylosen sehen A. R. Ling und D. R. Nanji die α-Hexaamylose, und als Grundeinheit des Amylopektins die α-β-Hexaamylose an und betrachten somit auch die Hexaamylosen als die Grundeinheiten der Maltose und Isomaltose.

Wie auch die Auffassung der verschiedenen Forscher über die Bindungsweise der Atome in dem Stärkemolekül sein mag, geht doch mehr und mehr die Ansicht dahin, daß die Stärke in die Gruppe der polymeren Anhydridzucker einzureihen und aus verhältnismäßig niedrig molekularen Zuckern aufgebaut ist. Als Grundkörper sieht man Maltoseanhydrid an, von dem sich 2 bzw. 4 bzw. 6 Moleküle zum Stärkeelementarmolekül vereinigen.

V. Abbau der Stärke durch Diastase.

a) Die Abbauprodukte.

Den diastatischen Abbau der Stärke stellte man sich anfänglich in der Weise vor, daß er stufenweise erfolgte, und die Stärke zuerst in Dextrin und das Dextrin dann in Zucker abgebaut wurde. (Payen.) Musculus war es alsdann (1860), welcher die Auffassung vertrat, daß der Abbau nicht allein stufenförmig, sondern auch gleichzeitig nebeneinander vor sich geht. Mit Gruber zusammen stellte er folgendes Schema auf

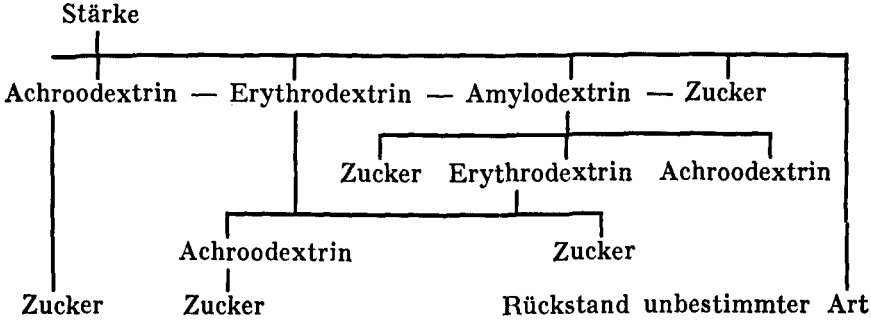


Die in dem Schema aufgeführten Körper Erythro- und Achroodextrin waren schon aus Arbeiten Grießmayers und O. Sullivans bekannt, wurden aber erst von Brücke so benannt.

Mittelmeier und Moreau ergänzten diese Befunde, indem sie nachwiesen, daß von der Stärke einzelne Teile sofort bei der

[1]) Wochenschrift für Brauerei 1905, S. 52.

diastatischen Einwirkung in die verschiedenen Dextrine und in Zucker aufgespalten werden. Der Abbau ist hiernach derart aufzufassen, daß nebeneinander schon Amylodextrin, Erythrodextrin, Achroodextrin und Zucker gebildet werden, und daß im Verlaufe des Verzuckerungsganges dann auch die Zwischenstufen vom Amylodextrin bis zum Zucker hintereinander der Aufspaltung unterliegen. Ein von Moreau aufgestelltes Schema vermittelt in übersichtlicher Weise den Verlauf des Abbauvorganges[1]):



Um dieselbe Zeit, wo Musculus und Gruber die Theorie von 3 Achroodextrinen (a, b, c) aufstellen, tritt O'Sullivan mit Untersuchungsergebnissen hervor, denen zufolge 4 Dextrine gebildet werden, von denen das α-Dextrin sich mit Jod rotbraun, die 3 anderen sich mit Jod dagegen nicht färben. Wie Brown und Heron indes feststellten, handelt es sich bei dem α-Dextrin O'Sullivans nicht um ein Achroodextrin sondern um Erythrodextrin.

Das Vorkommen von 3 Achroodextrinen bei dem Stärkeabbau wird durch Untersuchungen von Prior bestätigt.

Einen neuen Körper stellte nun Herzfeld[2]) (1879) beim Studium des Stärkeabbaus durch Diastase in dem Maltodextrin fest, welches eine Verbindung darstellt, die zwischen Achroodextrin und Maltose liegt.

Etwa 10 Jahre später fanden auch Brown und Morris einen neuen Zwischenkörper, der von ihnen ebenfalls mit Maltodextrin bezeichnet wurde, indes mit dem Herzfeldschen Maltodextrin in seinen Eigenschaften nicht völlig übereinstimmte.

Eingehende Studien über den Stärkeabbau danken wir J. C. Lintner und seinen Mitarbeitern[3]) Düll, Schifferer. Sie fanden

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1905, S. 52.

[2]) Inaug. Dissertation, Halle 1879 und Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1879, S. 449.

[3]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1892, S. 8, 145; desgl. 1893, S. 451; desgl. 1894, S. 339.

ebenfalls einen neuen Körper unter den letzten Abbauprodukten und nannten ihn Isomaltose. Sie stellten zugleich aber auch bei dem Stärkeabbau fest, dessen Verlauf sie sich in der Weise dachten, daß er sich über Amylo-, Erythro- und Achroodextrin zu Isomaltose und Maltose vollzieht, und daß die Prozesse nebeneinander und nacheinander verlaufen, zumal gleich nach Einsetzen der Diastasewirkung schon Zucker nachweisbar ist, daß Achroodextrin in 2 Formen (I und II) vorkommt.

Das von Herzfeld und Brown und Morris nachgewiesene Zwischenprodukt, welches von ihnen als Maltodextrin bezeichnet worden war, beurteilten sie als ein Gemisch von Dextrin und Isomaltose.

In Ergänzung zu dem Maltodextrin, welches nach Angaben von Brown und Morris unter den bei der Herstellung englischer Biere angewendeten Verfahren nicht bei der Hauptgärung durch die hochvergärenden obergärigen Stellhefen, sondern erst bei der Nachgärung durch besondere Nachgärungshefen bei längerer Zeitwirkung vergoren wird, glaubt A. Bau[1]) sogar 2 Maltodextrine bezw. Isomaltosen (α und β) annehmen zu müssen. Ihre Existenz leitete er aus der verschiedenen Vergärbarkeit durch Hefe Saaz und Frohberg ab. Erstere vergärt nur α, Hefe Frohberg aber α und β Isomaltose.

Das Vorhandensein der Lintnerschen Isomaltose als einheitlicher Körper, welcher nach Lintners und Schifferers Untersuchungen durch Hefe Frohberg vollständig, nach Munsche zu 81%, nach Bau bis auf einen geringen aus Dextrin bestehenden Rückstand ebenfalls vollständig vergärbar sein sollte, wurde von Brown und Morris[2]), Ost und Ulrich, Jalowetz[3]) bestritten. Sie sahen in der Isomaltose Lintners eine durch Dextrin verunreinigte Maltose.

Damit mußte auch die Bausche Auffassung in sich zusammenfallen, dessen Maltodextrine bzw. Isomaltosen demzufolge als nichts anderes als mit verschiedenen Teilen Dextrin verunreinigte Maltosen anzusehen waren.

Grundsätzliche Unterschiede bei den beiden Hefetypen, namentlich in dem verschiedenen Verhalten gegen Maltose, wollte Prior[4]) überhaupt nicht gelten lassen. Er bestritt die Ansicht von dem Bestehen der beiden Typen unter Berufung auf die von ihm ausgeführten Untersuchungen, bei denen er feststellte, daß bei ständiger Beseitigung der von der Hefe Saaz bei der Gärung in Würze hervorgerufenen Umsetzungs-

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1894, S. 1366.

[2]) Transact. of chem. society 1895, S. 709—738 aus Wochenschrift f. Brauerei 1895, S. 1232.

[3]) Chemiker Zeitung 1895, Nr. 67 und S. 1523, 2003 aus Wochenschrift f. Brauerei 1895, S. 1112.

[4]) Bayr. Brauerjournal 1894, S. 469.

toffe durch Destillation im Vacuum die unter anderen Verhältnissen nicht vergorenen Anteile an Maltose völlig verbraucht werden. Gegen diese Auslegung der Versuchsergebnisse ist indes einzuwenden, daß sie einseitig das Verschwinden der Maltose als Gärung deutete, während nicht berücksichtigt wurde, daß die Maltose, was viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, unter den eigenartigen Versuchsbedingungen Priors assimiliert sein konnte, anstatt vergoren zu werden.

Während in darauffolgenden Arbeiten Prior[1]) noch ein Achroodextrin III nachgewiesen haben will, nahmen A. R. Ling und J. L. Baker[2]) die Brownschen und Morrisschen Untersuchungen wieder auf und bekannten sich gleich diesen von neuem zu der Maltodextrintheorie. Neben dem Maltodextrin α ermittelten sie bei dem diastatischen Stärkeabbau, den sie bei 70° C vor sich gehen ließen, noch ein zweites Maltodextrin (β), in welchem sie das Achroodextrin III zu erkennen glaubten.

Achroodextrin III[3]) ist durch Hefe Logos vollständig, durch die Hefen Saaz und Frohberg nur unvollständig vergärbar. Die Vergärung soll auch nach Prior direkt vor sich gehen, ohne daß zuvor eine Hydrolisierung in Glukose durch Enzyme der Hefen stattfindet.

Vorgenannte Autoren nehmen auch noch die Existenz eines 4. Dextrines (Achroodextrin IV nach Prior, Maltodextrin nach Ling und Baker) an, welches ebenso wie die anderen Achroodextrine durch Diastase in Maltose übergeführt wird, aber in reinem Zustand sich noch nicht darstellen ließ.

Faßt man alle diese Ergebnisse zusammen, welche die Existenz der Dextrine durch Darstellung der reinen Präparate, wie auch durch das verschiedene Verhalten verschiedenen Hefen gegenüber erwiesen zu haben glaubten, so sind dem Stand der damaligen wissenschaftlichen Forschung entsprechend 4 Dextrine anzunehmen: Achroodextrin I, II, III, IV.

Achroodextrin II kann als identisch mit Maltodextrin α, Achroodextrin III mit Maltodextrin β, Achroodextrin IV mit Maltodextrin γ angesehen werden. Gemeinsam ist allen der süßliche Geschmack, die nicht kristallinische Form, und die mehr oder weniger schwere Vergärbarkeit, welche in der Weise stuft, daß sie um so höher wird, je mehr sich die Dextrinstufen von I nach IV zu entfernen.

Man wird die Frage aufwerfen müssen, ob die einzelnen Hefentypen bzw. die einzelnen Rassen der entsprechenden Typen in einer Würze von bestimmter Zusammensetzung eine konstante Vergärung erzeugen, d. h. einen konstanten Vergärungsgrad hervorbringen. Wenn

[1]) Bayr. Brauerjournal 1896, Nr. 14 aus Wochenschr. f. Brauerei 1896, S. 350.

[2]) Journ. of the Fed. Inst. of Brewing, Vol. III, 1897, S. 275 aus Wochenschrift f. Brauerei 1897, S. 290.

[3]) Zeitschrift f. angew. Chemie 1900, S. 464, Prior und Wiegmann.

von kleinen, nie zu vermeidenden Abweichungen abgesehen wird, welche innerhalb der Grenzen von etwa 2—3% liegen, darf wohl mit vollem Recht mit einer beständigen Eigenschaft in dem Verhalten gegenüber Zucker bzw. bestimmten äußersten Abbauprodukten der Stärke gerechnet werden. Ergeben sich dann bei Verwendung bestimmter Hefentypen Vergärungen unterschiedlicher Höhe, doch derart, daß die Spannen zwischen ihnen größer sind als die unvermeidlichen Abweichungen bei Parallelbestimmungen, so könnte es als berechtigt erscheinen, aus diesen Unterschieden auf das Vorliegen verschiedener Dextrine bzw. Zwischenkörper zwischen Zucker und Dextrin zu schließen.

Eine solche Beziehung ist indes nicht allein durch verschiedene Dextrine bzw. Maltodextrine bedingt, sondern auch in Verschiedenheiten der enzymatischen Kräfte der Hefen zu suchen.

Wenn die Hefe Saaz in Würzen, wie sie auch zusammengesetzt sind, stets um mehrere Prozente hinter dem Vergärungsgrad der Hefe Frohberg zurückbleibt, so könnte man sich das unterschiedliche Verhalten damit erklären, daß einerseits die Hefe Frohberg über stärkere Kohlehydrat-Enzyme verfügt, andererseits Zwischenkörper vorhanden sein müssen, welche für die Hefe Saaz unangreifbar sind, da ihr die entsprechenden, zur Aufschließung nötigen Enzymkräfte fehlen. Es liegt kein Anhaltspunkt dafür vor, daß, günstige Bedingungen für den Verlauf der Gärung vorausgesetzt, d. h. völlig normal ernährte Hefe in ausreichenden Mengen zugesetzt, günstigste Gärtemperatur angewendet, hemmende äußere Einflüsse ferngehalten, ein Zucker, wenn er von einer Hefe vergoren werden kann, nicht auch vollständig vergoren wird. Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, müßte daher damit gerechnet werden, daß die Hefe Saaz die in der Würze vorhandenen Zuckerarten wie Dextrose, Lävulose, Maltose restlos vergärt, sofern die erforderlichen Bedingungen für die Betätigung der vollen Gärkraft erfüllt sind.

Damit sind aber bekannte Ergebnisse nicht in Einklang zu bringen, nach denen gerade der Hefe Frohberg die Eigenschaft zukommt, die Maltose vollkommen zu vergären. Für das Zurückbleiben der Gärung bei Verwendung von Hefe Saaz kann dann nur in der Unfähigkeit, einen bestimmten restlichen Anteil der Maltose zu vergären, eine Erklärung gefunden werden. Offen liegen also die Verhältnisse noch nicht. Die Annahme, daß ein Zwischenkörper hierbei eine Rolle spielt, wie sie früher gemacht wurde, braucht noch keineswegs fallengelassen zu werden. Durch eine solche Annahme wird man viel leichter in den Stand gesetzt, das unterschiedliche Verhalten von Saaz und Frohberg zu erklären. Wenn weiterhin der Vergärungsgrad einer Hefe wie Brettanomyces cerevisiae über den der Hefe Frohberg wesentlich hinausgeht, wie es der Fall ist, so gilt es auch für diesen Typ, daß ihm enzymatische Kräfte stärkerer Art innewohnen als den Rassen vom Frohbergtyp, und ist

daraus zu schließen, daß diesen stärkeren Kräften wiederum andere Zwischenprodukte erliegen.

Da in der Octosporus-Hefe und in Schizosaccharomyces Pombe wiederum 2 andere Gruppen von Gärungserregern zur Verfügung stehen, welche einen noch höheren Vergärungsgrad als die Brettanomyceshefe erzeugen, und schließlich in der Hefe Logos ein Gärungsorganismus besteht, welcher die Dextrine annähernd vollständig zur Vergärung bringt, wird es sich hier jedenfalls auch wieder um Zusammenwirkungen verschiedener Faktoren handeln; um noch stärkere Enzymwirkungen und um andere Zwischenprodukte.

Vermittels der gärungsphysiologischen Methode könnten somit vielleicht wertvolle Ergänzungen zu den chemischen Feststellungen geschaffen werden, daß es mehrere Dextrine bzw. dextrinartige Körper gibt, wenn man sie noch weiter ausbauen würde. Auf Schwierigkeiten wird man allerdings gefaßt sein müssen, wie man auch früher schon auf sie gestoßen ist, denn im Unterschied zu den Zuckern sind die Dextrine usw. schwer angreifbar. Lintner und Düll, bzw. Schifferer, Munsche, Prior und Bau, sie alle stellten bei ihren Untersuchungen fest, daß diese Körper, je nach den Verhältnissen, unter Umständen nur zu einem kleinen, unter Umständen zu einem etwas größeren Prozentsatz, selten aber nur vollkommen, vergärbar wären. Bezüglich der Isomaltose fanden Lintner und Schifferer eine vollständige, Munsche aber nur eine 80 proz. Vergärung durch Hefe Frohberg; bezüglich des Achroodextrin II fand Prior, daß die Hefe Saaz nach 27 Tagen erst 3%, Hefe Frohberg nach 66 Tagen erst 14%, die Hefe Logos nach 18 Tagen dagegen aber schon 75% vergoren hatte, während von Achroodextrin III durch die Hefen Saaz und Frohberg etwa 10—12%, durch Logos aber die Gesamtmenge zur Vergärung gebracht wurde.

Die gärungsphysiologische Methode leistet ohne Zweifel wertvolle und ergänzende Dienste. Sie kann aber nur unter gewissen Verhältnissen und in bedingter Weise Zuverlässigkeit beanspruchen, da die Vergärbarkeit der Dextrine durch die verschiedenen Hefentypen jedenfalls nicht demselben Gesetz unterliegt wie die der Zucker, und das Ausmaß der Zersetzung in weiten Grenzen schwanken kann.

Einen zahlenmäßigen Ausdruck für diese Verschiedenheiten in der Höhe der Vergärung zwischen den verschiedenen Hefentypen erbringen Zusammenstellungen von J. Schukow[1]). Bei dem von ihm angestellten Versuch liegt der scheinbare Vergärungsgrad der Hefe Saaz bei 61; der der Hefe Logos bei 93; der eines Gemisches von Pombe und Logos, sowie von Octosporus und Logos bei 97%. Daß es sich um verhältnismäßig feste Beziehungen zwischen Hefetyp und Vergärbarkeit

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1896, S. 302.

handelt, lehren auch die unzähligen Bestimmungen, welche u. a. bei den laufenden Arbeiten im Betriebslaboratorium der Hochschulbrauerei in Berlin mit Rassen vom Typus Saaz, Frohberg und Brettanomyces ausgeführt worden waren.

Scheinbarer[1]) Vergärungsgrad von

Hefe Saaz	61%
„ Frohberg	74%
„ Octosporus	84%
„ Pompe	84%
„ Logos	93%
„ Logos + Pombe	97%
„ Logos + Octosporus	97%

Einen weitgehenden Einblick in die Vorgänge, welche sich beim diastatischen Stärkeabbau vollziehen, gewähren die Arbeiten Pringsheims u. a. Die Zerlegung der Stärke in Amylose und Amylopektin schuf die notwendigen Unterlagen, um die Einwirkung auf die einzelnen Komponenten eingehend zu erforschen. So konnte nachgewiesen werden, daß die Amylose sich quantitativ in Maltose, das Amylopektin dagegen in 60—70% Maltose und 30—40% Dextrin abbauen läßt. Wenn im ersteren Falle eine Überführung des Grundkörpers (Amylose) in 100% Maltose, im anderen Falle (Amylopektin) nur in 60—70% Maltose stattfindet, so wird die Ursache darin gesehen, daß die Umwandlung im ersteren Falle ohne Mitwirkung eines Komplementes sich vollziehen kann, im letzteren Falle eine Komplementwirkung zur quantitativen Überführung erforderlich ist, ein Komplement aber bei der Malzdiastase nur in geringen Mengen vorkommt, und für die Überführung des Amylopektins in 100% Maltose nicht ausreicht. Erst wenn man ein geeignetes Komplement, das man aus der Hefe und aus Eiweißstoffen, welche durch Pepsin spaltbar sind, wie z. B. Blut, Ei, Serum usw. gewinnen kann, hinzusetzt, läßt sich auch das Amylopektin in 100% Maltose überführen. Vereinzelt kann allerdings auch Malzdiastase Komplement in so reichlichem Maße enthalten, daß die quantitative Überführung in Maltose gelingt.

Das Komplement, bzw. der Aktivator ist ein Stoff, welcher sich klar in Wasser löst, und selbst durch ein viertelstündliches Erhitzen in kochendem Wasser keine Schwächung erfährt. Aus dem Hefeautolysat läßt er sich nach Vernichtung der Zymase und Maltase durch Toluol gewinnen. Das Komplement der Diastase erfüllt die Funktion der Ko-Fermente, mit denen es insofern gemeinsame Eigenschaften teilt, als es neben der Hitzebeständigkeit auch die Dialysierbarkeit und mangelnde Absorbierbarkeit besitzt.

[1]) Der scheinbare Vergärungsgrad von Brettanomyces ist in diesem Zusammenhang auf 78—80% anzunehmen.

Die Malzdiastase, sowie die Speicheldiastase erzeugen bei der Aufspaltung der Stärke die Maltose in der Form der β-Modifikation, welche dann sofort zu der Gleichgewichtsform der α-β-Maltose mutarotiert (Euler, Kuhn). Im Unterschied zu ihnen, die beide als β-Amylasen bezeichnet werden, erzeugen die Pankreas- und Takaamylasen, als α-Amylasen bezeichnet, bei dem Stärkeabbau die α-Modifikation des Malzzuckers.

Je nach der Gegenwart von besonderen Stoffen des Malzes, welche erst während der Behandlung desselben mit Wasser gebildet oder langsamer gelöst werden als die Diastase, ist die Verzuckerungsgrenze verschieden. Auch die Wirkung des Komplementes ist verschieden, und wird im besonderen durch die Beschränkung der Maischzeit, die Schwächung der Diastase durch die hohen Maischtemperaturen, und vor allem durch den hohen Maltosegehalt beeinflußt.

Die Schwächung der Malzdiastase geschieht mehr durch die niedrigdrehende (β)-Modifikation des Malzzuckers als durch die hochdrehende (α)-Modifikation.

Geschieht die Verzuckerung des Stärkekleisters durch Amylase bei höheren Temperaturen, so sind die aus der Zunahme des Reduktionsvermögens und aus der Abnahme des optischen Drehvermögens berechneten Spaltgrade gleich; im Unterschied zu der Verzuckerung in der Kälte, wobei das Drehvermögen erheblich rascher abnimmt, als das Reduktionsvermögen zunimmt. In gleicher Weise hemmt β-Glukose stärker als α-Glukose. Die bei rascher Verzuckerung in der Kälte durch Malz- und Pankreasamylase gebildete Maltose zeigt starke Mutarotation. Im Gegensatz zur Malzdiastase wird die aus Aspergillus oryzae stammende Amylase, ebenfalls die Takadiastase, hauptsächlich durch α-Maltose gehemmt.

Gleich wie das Amylopektin kann auch das Dextrin, welches von Pringsheim als Grenzdextrin bezeichnet wird, und identisch mit dem Trihexosan sein dürfte, quantitativ in Maltose übergehen, wenn der Malzdiastase ausreichend wirksame Mengen Komplement zugesetzt werden, angemessene Temperaturen zur Anwendung kommen, und günstiges ph in der Reaktionsflüssigkeit vorhanden ist. Gegen Diastase aus ungekeimter Gerste ist es widerstandsfähig, da ausreichend Affinität zwischen diesem Enzym und dem Dextrin nicht vorhanden ist.

Um Vorgänge dieser Art handelt es sich z. B. bei der Vergärung von Brennereimaischen, wo bei Gegenwart von Aktivatoren aus Malz und Hefe, und unter Mitwirkung der Maltosevergärung, durch welche die Hemmungen beseitigt werden, auch die Dextrine zum Abbau und zur Vergärung gelangen. Der Abbau beginnt allerdings erst, nachdem der Stärkeabbau bis zur Bildung des Grenzdextrins vor sich gegangen ist.

Schien es nach diesen Arbeiten, als ob die älteren Auffassungen über die Entstehung verschiedener Dextrine eine irrige war, so geht auf Grund der Arbeiten von A. R. Ling und D. R. Nanji die Richtung in der Auffassung über den Stärkeabbau wieder mehr in die alten Bahnen

zurück, und die Maltodextrintheorie lebt von neuem auf. Nicht nur kommen diese beiden Forscher zu neuen Ergebnissen über die Zusammensetzung des Dextrins, sondern auch zu der Wiederauffindung der viel umstrittenen Isomaltose, welche von Lintner als Zwischenprodukt gefunden worden war, deren Bildung von anderen aber wieder bestritten wurde.

Bei der Prüfung des Stärkeabbaus durch Diastase gingen sie teils von der Gersten-, teils von der Malzdiastase aus. Sie konnten in Bestätigung der Ergebnisse anderer Forscher feststellen, daß die Amylose (α-Hexaamylose) bei einem ph von 4,5 quantitativ in Maltose umgewandelt wird, und daß sich aus dem Amylopektin α-β-Hexaamylose bildet. Die Überführung der Amylose in Maltose erfolgt dabei ohne Bildung von Zwischenprodukten und am günstigsten bei Verwendung von Gerstendiastase bei 30—40° C, bei Verwendung von Malzdiastase bei 45° C.

Wird dann die α-β-Hexaamylose mit Malzdiastase bei Temperaturen zwischen 30—70° C behandelt, wobei 50° C die günstigste Abbautemperatur darstellt, so entsteht eine Reihe von Abbauprodukten, deren Bildung in Art und Menge verschieden ist, und davon abhängt, ob Maltose zugegen oder nicht zugegen ist. Die auf diese Weise festgestellten Produkte sind: Neben Maltose und Glukose, Isomaltose, β-Glukosidomaltose, Maltodextrin-α, Maltodextrin-β, und das beständige Dextrin.

Durch Einwirkung von Malzdiastase auf α-β-Hexaamylose unter konstanter Innehaltung einer Einwirkungstemperatur von 70° C gelang es ihnen, eine Hexatriose (α-Glukosidoisomaltose oder β-Glukosidomaltose) festzustellen, aus der durch Hefenmaltase bzw. Malzdiastase neben Glukose die viel umstrittene Isomaltose isoliert werden konnte. Sie wiesen nach, daß die Isomaltose durch obergärige Hefe nur langsam vergoren wird.

Die Isomaltose stellt sich danach als ein weißes, amorphes hygroskopisches Pulver dar, welches einen süßeren Geschmack als Maltose, ein Drehungsvermögen von $[\alpha]\,D = 140°$ und ein Reduktionsvermögen von $R = 80$, wie Lintner schon nachwies, besitzt. Sie ist indes mit der Lintnerschen Isomaltose nicht identisch. Die Darstellung der Isomaltose gelingt leichter, wenn man Malzdiastase bei 50° C auf Amylopektin oder α-β-Hexaamylose bis zur konstanten Drehung einwirken läßt. Wird als Verzuckerungstemperatur 55° C gewählt, so entsteht ein Gemisch von 1 Teil Maltose und 2 Teilen Isomaltose, unter Ausschaltung der Bildung von α-Glukosidoisomaltose. Das Mischungsverhältnis von Maltose zu Isomaltose wird indes ein anderes, wenn neben α-β-Hexaamylose noch Maltose anwesend ist.

Zur Darstellung des „beständigen Dextrins" gelangten Ling und Nanji durch Behandlung von Kartoffelstärke mit Malzdiastase bei einer Verzuckerungstemperatur von 40° C. Sie sehen dieses Dextrin, welches ein Drehungsvermögen von $[\alpha]\,D = 185°$ und ein Reduktionsvermögen von $R = 14°$ hat, nicht als einen einheitlichen Körper an, sondern als ein Gemisch von zwei Bestandteilen, und zwar von einem Molekül Maltodextrin-β

(mit offener Bindung), und zwei Molekülen einer Ringkettenverbindung mit höherem Molekulargewicht (Polymerisierter Tetraamylose).

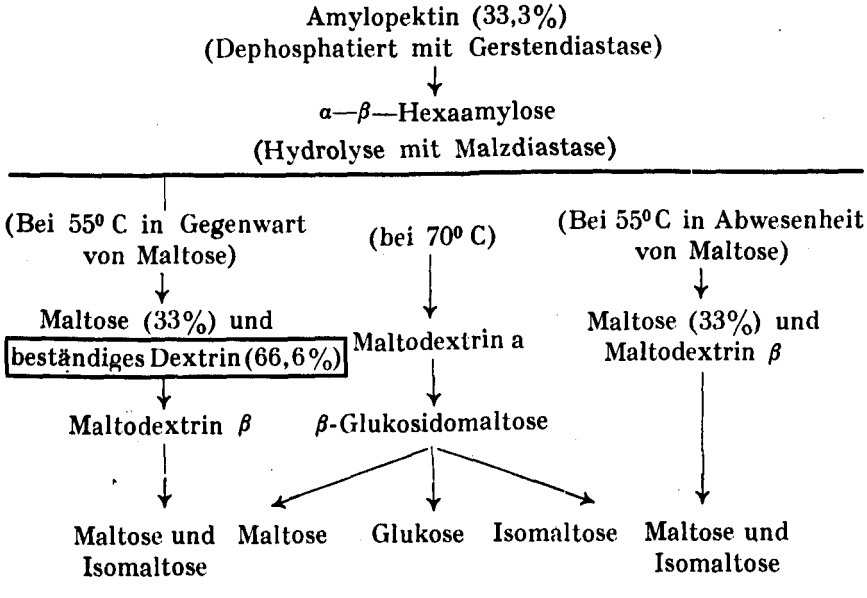
Bei der Hydrolyse mit Malzauszug während längerer Zeit bildet sich aus dem Dextrin neben einem kleinen Anteil von Glukose hauptsächlich Maltose. Vollzieht sich die Hydrolysierung bei Gegenwart von 80% Maltose, so entstehen gleiche Teile Maltose und Isomaltose.

Durch Maltase wird das beständige Dextrin in Isomaltose, durch Emulsin in Maltose und Glukose aufgespalten.

Beim Abbau der α-β-Hexaamylose entsteht Dextrin nur in dem Falle, wo außer der α-β-Hexaamylose auch noch Maltose anwesend ist, welche eine hemmende Wirkung auf die Diastase, bzw. auf den Abbau der α-β-Hexaamylose ausübt, während die Bildung des Dextrins unterbleibt, wenn Maltose neben α-β-Hexaamylose nicht vorhanden ist, und ein störender Einfluß der Maltose auf den Abbau nicht eintritt.

Bezüglich des Mengenverhältnisses fanden Ling und Nanji, wie bereits in dem Abschnitt IV (der chemische Aufbau) besagt wurde, daß, gemäß dem Verhältnis von Amylose : Amylopektin wie 2 : 1, infolge der restlosen Überführung der Amylose bzw. der α-Hexaamylose in Maltose, und infolge des Abbaus des Amylopektins bzw. der α-β-Hexaamylose bei Gegenwart von Maltose, $^1/_3$ Maltose und $^2/_3$ Dextrin aus dem Amylopektin entstehen, also insgesamt 78% (67 + 11) Maltose und 22% ($^2/_3$ von 33) Dextrin unter den von ihnen gewählten Verhältnissen gebildet werden.

Eine von ihnen gegebene schematische Darstellung gewährt ein gutes Bild über den Abbau der α-β-Hexaamylose bei Gegenwart bzw. Abwesenheit von Maltose bei der Temperatur von 55° C, bzw. 70° C.



Die Bildung von Glukose, welche bei der Hydrolyse der Stärke unter Umständen in einem Anteil von etwa 10% des Stärkegehaltes entsteht, wird von Ling u. Nanji auf die Hydrolyse der β-Glukosidomaltose zurückgeführt, nicht aber, wie von anderen Forschern behauptet wird, auf die Wirkung der Maltase, da diese oberhalb von 55° C nicht mehr wirksam ist, die Bildung der Glukose aber namentlich bei der Verzuckerungstemperatur von 70° C auftritt.

In kurzer **Zusammenfassung** ergeben sich beim diastatischen Abbau der Stärke folgende Stufen und Endprodukte:

Amylodextrin, welches der löslichen Stärke noch sehr nahe steht, und sich mit Jod blau färbt.

Erythrodextrin, welches sich mit Jod rötlich violett färbt.

Es sind dies die Zwischenstufen, welche als Körpereinheiten nicht existieren, sondern als Gemische von Grundkörpern in verschiedenen Assoziationsstufen anzusehen sind.

Endstufen:

Das beständige Dextrin, bestehend aus 1 Molekül Maltodextrin und 2 Molekülen polymerisierter Tetraamylose, mit einem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 185$, Reduktionsvermögen $R = 14$, färbt sich nicht mit Jod. Es ist (nach Pringsheim) mit dem Trihexosan identisch. Durch Diastase + Komplement wird es in Maltose, durch Maltase langsam in Isomaltose aufgespalten. Durch Diastase von ungekeimter Gerste wird es nicht angegriffen. Es ist in Wasser und verdünntem Alkohol löslich, in hochprozentigem Alkohol aber unlöslich. Durch Brauereihefen ist es nicht vergärbar.

Maltodextrin α, von der Formel $C_{36}H_{62}O_{31}$, von schwach süßlichem Geschmack, mit einem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 180$, Reduktionsvermögen $R = 33$, von amorpher Beschaffenheit. In Wasser und hochprozentigem Alkohol leicht löslich. Vergärbarkeit durch Brauereihefen fraglich, durch Brettanomyces aber wahrscheinlich.

Maltodextrin β, von der Formel $C_{24}H_{42}O_{21}$, von schwach süßlichem Geschmack, mit einem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 171{,}6$; Reduktionsvermögen $R = 43$ (Baker), $[\alpha]_D = 173{,}5$ (Ling und Nanji). Ebenfalls von amorpher Beschaffenheit. Vergärbarkeit durch Brauereihefen fraglich, durch Brettanomyces aber wahrscheinlich.

Isomaltose, süßer als Maltose, mit einem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 140$, Reduktionsvermögen $R = 80$. Amorphes, stark hygroskopisches Pulver. Durch Brauereihefen vergärbar, aber nur langsam.

Maltose, ein α-Glukosid der Glukose, von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, entsteht anfänglich ausschließlich in der β-Form, mutarotiert dann aber sofort in die Gleichgewichtsform der α-β-Maltose, ist von kristallinischer Struktur, mit einem Drehungsvermögen, welches zu $[\alpha]_D = 135{,}4$ (Moritz und Morris), $[\alpha]_D = 136{,}7$—137 (Soxlet), $[\alpha]_D = 138$ (Nanji

und Beazeley) angegeben wird, und besitzt ein Reduktionsvermögen von R = 100. Die β-Form $[\alpha]_D = 112$, die α-Form $[\alpha]_D = 160$.

In frisch bereiteten und gleich aufgekochten Maltoselösungen ändert sich das Drehungsvermögen nicht, wohl aber in nicht aufgekochten Lösungen, in denen es innerhalb 24 Stunden etwas zunimmt, ehe es konstant wird.

Aus wäßrigen Lösungen kristallisiert die Maltose mit 1 Molekül Wasser, aus hochprozentigem Alkohol in kleinen Nadeln und wasserfrei. Sie ist von mild süßem Geschmack, durch Brauereihefen vom Frohbergtyp vollständig vergärbar, vom Saaztypus möglicherweise nur bis auf einen kleinen Rest; von Sacch. Marxianus, exiguus, Ludwigii und apiculatus aber nicht vergärbar.

Bezüglich der Vergärbarkeit wurde bis jetzt an der namentlich von Emil Fischer vertretenen Ansicht festgehalten, daß sie erst dann erfolgen kann, wenn eine Aufspaltung in Glukose stattgefunden hat, was durch das Enzym Maltase erfolgt. Diese Auffassung wird indes durch neueste Forschungen von Willstätter ins Wanken gebracht, welcher nachwies, daß Hefen, obgleich sie fast frei von Maltase waren, die Maltose vollständig vergoren, woraus von ihm die Schlußfolgerung abgeleitet wird, daß mit einer direkten Vergärbarkeit der Maltose zu rechnen ist, ohne daß erst eine Spaltung in Glukose erfolgt.

Glukose, von der Formel $C_6H_{12}O_6$ mit einem Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = 52{,}75$ in der Gleichgewichtsform. (α-Form $[\alpha]_D = 111{,}2$; β-Form $[\alpha] = 17{,}5$).

b) Die Diastase und ihr Verhalten.

1. Die Diastase eine einzige oder eine Doppelenzymgruppe.

Die Frage, ob in der Diastase ein einheitlicher Körper oder verschiedene Enzymgruppen anzunehmen sind, ist der Gegenstand eingehender Untersuchungen seit langer Zeit gewesen.

Das Vorhandensein von 2 verschiedenen Diastasen erkennen schon Dubrunfaut, Cuisinier, Märcker u. a. Die eine verflüssigt, die andere verzuckert.

Lintner (z. T. mit Eckhardt)[1]) studiert Diastase in der Rohfrucht und im Malz. Er unterscheidet Gerstendiastase, welche nur verzuckert, und Malzdiastase, welche verflüssigt und verzuckert. Er stellt dabei fest, daß Auszüge aus Gersten indes in sehr konzentrierten Mengen auch ein sichtbares Verflüssigungsvermögen besitzen; und daß das Optimum der Wirkung der Gerstendiastase bei 45—50° C, das der Malzdiastase bei 50—55° C liegt, und daß ferner in Bestätigung der Beobachtungen von Kjeldahl, Bungner und Fries[2]) das

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1886, S. 733; 1888, S. 78 ff;. 1889, S. 1003.
[2]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1886, Nr. 13.

Verzuckerungsvermögen von Gerstendiastase sowohl bei Verwendung von Stärkekleister wie löslicher Stärke nicht selten das von sehr wirksamem Darrmalz erreicht, bzw. überschreitet. Er prüft auch das Verhalten der Malzdiastase gegen unveränderte Stärke bei verschiedenen Rohfrüchten und bei verschiedenen Temperaturen. Er fand dabei, wie aus nebenstehender Tabelle zu ersehen ist, wesentliche Unterschiede in dem Verhalten der verschiedenen Stärkearten.

Von Stärketrockensubstanz während 4 Stunden wurden gelöst[1]):

	50° C %	55° C %	60° C %	65° C %
Kartoffelstärke	0,1	5,0	52,6	90,3
Reisstärke	6,5	9,6	19,6	31,1
Gerstenstärke	12,1	53,3	92,8	96,2
Grünmalzstärke	29,7	58,5	92,1	96,2
Darrmalzstärke	13,0	56,0	91,7	93,6
Weizenstärke	—	62,2	91,0	94,5
Maisstärke	2,7	—	18,5	54,6
Roggenstärke	25,2	—	93,7	94,5
Haferstärke	9,4	48,5	92,5	93,4

Von Lintner wird auch darauf hingewiesen, daß die Gegenwart von gewissen Fremdstoffen die schwächende Wirkung hoher Temperaturen vermindert, und daß hierunter auch Stärke und ihre Abbauprodukte gehören. Die Schutzwirkung der Stärke erstreckt sich mehr auf die verflüssigende, als auf die verzuckernde, die der Maltose dagegen namentlich auf die zuckerbildende Eigenschaft, während Dextrin und Glukose in ihrer Schutzwirkung nachstehen. Geprüft wird auch der Einfluß von Neutralsalzen, freien Säuren und Alkalien und dabei festgestellt, daß in Übereinstimmung mit Kjeldahl kleine Säuremengen die diastatische Wirkung erhöhen, Alkalien und Salze der Schwermetalle schon in kleinen Mengen schädigen, Neutralsalze in kleinen Mengen ohne Einfluß sind, in größeren Mengen (4—8% Chlornatrium bzw. Chlorkalium) günstig wirken.

In dem Handbuch der Brauwissenschaft von Moritz und Morris findet sich die Angabe, daß die Wirkung der Diastase durch Druck und Kohlensäure erhöht wird, und zur Stütze dieser Auffassung wird auf die Wirkung von diastatischen Malzauszügen auf die erhöhte Gärtätigkeit der Hefe beim Zusatz zum Gärbottich, bzw. aufs Lagerfaß hingewiesen. Daß die Diastase in Gegenwart gärender Hefe ihre verzuckernde Kraft wesentlich steigern kann, bzw. steigert, ist eine Erfahrung in Brauerei und Brennerei, besonders in letzterer, welche bekanntlich mit ungekochter Würze bzw. Maischen arbeitet und Vergärungen erreicht, welche bei Verwendung gekochter Würzen nicht erreicht werden können.

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1890, S. 22 und 310.

Die erhöhte Arbeitsleistung der Hefe wird in der Brennerei indes nicht unter Anwendung von Druck und Kohlensäure herbeigeführt, da die gärenden Maischen im Gegensatz zur Biergärung bewegt werden, um die Kohlensäure herauszutreiben. Anwendung von Druck findet auch nicht statt. Nach Pringsheim wird man es vielmehr mit Verstärkungen der diastatischen Kraft durch Aktivatoren zu tun haben, welche durch Autolyse aus der Hefe entstehen und dem diastatischen Enzym zu Hilfe kommen.

Für die Auffassung, daß Druck und Kohlensäure die Wirkung der Diastase unterstützen, bzw. unter Umständen außerordentlich stark unterstützen können, spricht vielleicht aber eine andere Erscheinung, welche in Zusammenhang mit der Verwendung von Nachgärungshefen steht. Wird z. B. ein Bier, welches mit einer Frohberghefe bei Erreichung des Endvergärungsgrades eine scheinbare Saccharometeranzeige von 2,5% zeigt, mit einer Brettanomyceshefe versetzt, so erniedrigt sich durch Vergärung eines Anteils von Dextrin die Spindelung je nach der Beschaffenheit des verwendeten Bieres auf 2,0—1,7% E.

Läßt man ein derartig nachträglich mit dieser Nachgärungshefe angestelltes Bier nun aber unter Verschluß und Verhinderung der Kohlensäureentweichung bei verhältnismäßig günstigen Temperaturen lange Zeit stehen, so erreicht die Spindelung schließlich den Stand 1%, möglicherweise noch etwas darunter. Hierbei kann somit sehr wohl Druck und Kohlensäure als ein Anregungsmoment mitgewirkt haben, um eine starke Spaltung des Dextrins herbeizuführen, dessen Vergärung erst nach der Aufspaltung erfolgen kann.

Tritt nun aber der Fall ein, daß ein Bier spontan mit Brettanomyceshefe infiziert wird, so kann, wie verschiedene in der Hochschulbrauerei Berlin beobachtete Fälle lehren, bei unter Verschluß gehaltenen Bieren die Dextrinaufspaltung so weit gehen, daß sie restlos erfolgt. In solchen Fällen steht das so gehaltene Bier, bei welchem die vollständige Aufspaltung und Vergärung des Dextrins zu beobachten ist, ständig unter dem gesamten Druck der nach und nach sich bildenden Kohlensäure, und erreicht die restlose Vergärung erst im Verlauf einer sehr langen Zeit, meist erst nach $^3/_4$ bis 1 Jahr. Man wird sich diese Höchstleistung der Brettanomyceshefe wohl eben nur durch die Einwirkung von Druck und Kohlensäure auf die Hefe zu erklären haben. Vielleicht, daß dadurch eine besondere autolytische Wirkung ausgelöst wird, welche die Freimachung von Aktivatoren bewirkt, die ihrerseits den Aufspaltungsprozeß beim Grenzdextrin restlos durchführen, so daß die Vergärung des dadurch gebildeten Zuckers durch die Nachgärungshefe erfolgen kann.

Zur Darstellung besonders reiner Diastasepräparate benutzten Lintner, bzw. Szilagyi[1]) 20—30%igen Alkohol zwecks Extrak-

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1891, S. 366.

tion und fällten dann mit absolutem Alkohol, lösten von neuem in Wasser, fällten wiederum, und wiederholten dieses mehrere Male. Sie gewannen damit eine Diastase von zunehmendem Stickstoff- und abnehmendem Aschegehalt, aber höherer diastatischer Kraft, und fanden in der Asche in der Hauptsache nur neutrales Kalziumphosphat.

Brown und Morris erkennen insofern Unterschiede zwischen der verzuckernden Diastase der Gerste und des Malzes, als die Gerstendiastase die Körner langsam ohne Korrosion verzuckert, die Malzdiastase die Körner korrodiert und zur Zerbröckelung bringt. Sie nennen die erstere „Translokationsdiastase", und nehmen an, daß ihre Entstehung innerhalb der Zellen erfolgt, und dazu dient, die Stärke leichter zu transportieren; letztere nennen sie „Sekretionsdiastase", und führen ihre Bildung auf eine Absonderung des Embryo-Epithels zurück.

Während bei diesen Auffassungen das verzuckernde Enzym der Malzdiastase nur als ein einzelnes angesehen wird, findet sich bei Wijsmann die Vorstellung von dem Vorhandensein eines Doppelkörpers, und Ohlsson bestätigt die Angabe Grützners, wonach die zuckerbildende Funktion der Diastase durch kurzes Erhitzen auf 80° C zerstört wird, die stärkelösende Funktion aber noch erhalten bleibt.

Syniewski[1]) nimmt 2 verzuckernde Enzyme an und unterscheidet zwischen einer α- und β-Diastase (nicht zu verwechseln mit den Arten: α-Amylase = Pankreasamylase und β-Amylase = Malzamylase). Im ungemälzten Korn ist fast nur die α, die β dagegen aber nur in ganz geringen Mengen vorhanden. Der Gehalt der einzelnen Getreidearten an α-Diastase ist verschieden. Am höchsten ist er bei Weizen, nahe kommt ihm die Gerste, am niedrigsten ist er beim Hafer. Eine Beziehung zu dem Stickstoffgehalt besteht indes nicht. Wohl aber wurde eine Beziehung zu der Korngröße insofern festgestellt, als im Unterschied zu der bisherigen Auffassung, wonach das Diastasebildungsvermögen im allgemeinen um so höher ist, je niedriger das Tausendkorngewicht sich stellt, gefunden wurde, daß der Gehalt an α-Diastase gerade bei den großkörnigeren Sorten höher war, als bei den kleinkörnigen. Auch insofern wurden Unterschiede bei den einzelnen Getreidearten festgestellt, als der durch Wasser extrahierbare Gehalt an Diastase im Verhältnis zum Diastasegehalt des ganzen Korninhalts bei Weizen am niedrigsten, und bei Hafer am höchsten war.

Der Umstand, daß bei Weizen und Gerste bedeutend mehr Diastase vorhanden ist, als durch Wasser ausgezogen werden kann, erklärt sich daraus, daß die α-Diastase an Eiweißsubstanzen gebunden ist, welche erst durch Proteolyse gespalten werden müssen, ehe die Diastase in Wasser löslich wird.

---

[1]) Biochem. Zeitschrift 1925, S. 87; 1928, S. 457; 1928, S. 463 (Polak und Tychowski).

Der Gehalt an α-Diastase nimmt beim Mälzen infolge proteolytischer Wirkung und Lösung der eiweißartigen Verbindungen, an welche die Diastase gebunden ist, zu. β-Diastase wird dagegen beim Mälzen erst neu gebildet; dabei verschwindet ein Teil der α-Diastase. Die β-Diastase ist durch Wasser vollkommen extrahierbar im Unterschied zur α-Diastase, von der nur die frei gemachten Anteile löslich sind. Ihre Entstehung wird auf die α-Diastase zurückgeführt, aus der sie wahrscheinlich durch Oxydation hervorgeht.

Aus der Tatsache, daß das Malz mehr in Wasser extrahierbare Diastase enthält als Gerste, ist der Schluß nicht berechtigt, daß der absolute Gehalt an Diastase größer ist. Es verhält sich vielmehr so, daß in dem Malz in Wirklichkeit nicht mehr vorhanden ist als in der Gerste, eher sogar weniger, was Lintner und Eckhardt schon festgestellt hatten, und daß nur die Löslichkeit der diastatischen Enzyme durch Befreiung von der Adsorption an Eiweißstoffen eine Zunahme erfahren hat.

Die Optimalwirkung der α-Diastase liegt zwischen einem ph von 4,8 und 5,1. Die Abtötungstemperatur bei 60° C, wenn diese mindestens 20 Minuten einwirkt. Wird in einem mit destilliertem Wasser gewonnenen Gerstenauszug, welcher ein ph von 6,3 besitzt, durch Zusatz von Säuren, z. B. von Essigsäure neben Natriumazetat, das ph auf 4,3 erhöht, so findet eine derartige Verschiebung in der diastatischen Wirkung statt, daß ein Gehalt an β-Diastase entsteht, welcher das 13fache von dem ursprünglich vorhandenen Gehalt an β-Diastase ausmacht. Syniewski schließt daraus, daß diese Wirkungsänderung nur durch Umwandlung der α-Diastase in β-Diastase hervorgerufen sein kann.

Im Malz findet sich α-Diastase neben β-Diastase. Die Spaltwirkung der β-Diastase läßt sich an der Jodreaktion verfolgen, welche die bekannte Wandlung vom Blau über Violett, Rot, Braun zum Gelb durchmacht, wogegen die Endstufe beim Abbau durch α-Diastase, welche aus dem Amylodextrin nur Maltose außer einer blau färbenden Dextrinzwischenstufe abspaltet, immer noch eine blaue Reaktion zeigt. Das Optimum für die Wirkung der β-Diastase liegt innerhalb des ph-Bereiches von 4,5—4,3; die Abtötungstemperatur bei 80° C.

Der β-Diastase wird die Eigenschaft zugeschrieben, alle diejenigen Zwischenstufen zu spalten, welche sich mit Jod färben, wozu die α-Diastase dagegen nicht imstande ist.

Die Frage, ob beim diastatischen Stärkeabbau eine oder mehrere Enzymgruppen tätig sind, ist aber noch nicht völlig gelöst. Eine einheitliche Auffassung scheint indes darüber zu bestehen, daß die „Verflüssigung" der Stärke nicht als ein Vorgang anzusehen ist, welcher in den Bereich der Diastase gehört, sondern einem besonderen Enzym, der Amylophosphatase zuzuschreiben ist, welche aus dem Amylopektin die Elektrolyte abspaltet, und dadurch Verflüssigung hervorruft.

Unabhängig hiervon ist die Frage der „Verzuckerung" zu betrachten. Die eine Auffassung, vertreten von Wijsmann u. a., und in neuerer Zeit durch Syniewski, sucht die Lösung in der Zweienzymtheorie. Demgegenüber steht die andere Auffassung (Kuhn), basiert auf der Annahme einer einzigen Enzymgruppe Amylase (spezifische Glykosidase), welcher in Verbindung mit Aktivatoren die Aufgabe zufällt, die gittermäßigen Bindungen der Grundkörper zu lösen, während danach alle übrigen Vorgänge spontan verlaufen, wobei die Aggregate von selbst durch Umlagerung in die stabileren Formen zerfallen; wogegen bei Annahme der Zweienzymtheorie dem einen Enzym die Lösung der Gitterkräfte zwischen den Grundkörpern, dem anderen die weitere Aufspaltung durch Hydrolyse in Zucker zugeschrieben wird.

2. Die Reindarstellung der Diastase.

Die Reindarstellung der Diastase wird durch verschiedene Methoden erreicht, welche indes erst in letzterer Zeit wesentlich verbessert worden sind, so daß Präparate erhalten werden, welche eine um das vielfach höhere Wirkung besitzen als die früheren.

Lintner stellte Diastase durch Auszug mit 20—30 % Alkohol und Fällung mit absolutem Alkohol dar[1]). Für die Bestimmung des Fermentativvermögens schlug er unter Anlehnung an eine von Kjeldahl benutzte Methode vor, eine Lösung von 0,1 g Diastase in 250 ccm Wasser herzustellen, und das Vermögen = 100 zu setzen, wenn 0,3 ccm der Diastaselösung ausreichten, um in 100 ccm einer 2%igen Stärkelösung bei gewöhnlicher Temperatur während einer Einwirkungsdauer von 1 Stunde soviel Zucker zu bilden, daß 5 ccm Fehlingscher Lösung reduziert werden.

Für die Bestimmung des Fermentativvermögens vom Malz gab Lintner folgende Vorschrift: 2 g Stärke werden in 100 ccm Wasser gelöst. Von dem Malz werden 25 g in Form von Mehl mit 500 ccm Wasser 6 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und der Auszug vom Mehl getrennt. Das Fermentativvermögen wird = 100 gesetzt, wenn bei Verwendung von 10 ccm der Stärkelösung 0,1 ccm des Malzauszuges ausreichen, um 5 ccm Fehlingscher Lösung zu reduzieren. Die Lintnersche Rohdiastase war etwa um das 50 fache dem gleichen Gewicht von diastasereichem Grünmalz überlegen.

Shermann und Schlesinger[2]) benutzten zur Reindarstellung die Dialyse durch Kollodiumsäcke und fällten den Dialysierrückstand mit Alkohol-Äther oder Azeton. Sie stellten auf diese Weise aus käuflichem Pankreatin Präparate her, welche ein Fermentativ-

[1]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1886, S. 474 ff.
[2]) Wochenschrift f. Brauerei 1911, S. 432.

vermögen bis zu 5000, gemessen an der Lintner-Skala aufweisen [1]).

In neuerer Zeit wird das Fermentativvermögen durch die Eulersche Formel $Sf\,(Fz) = \frac{\text{K. g. Maltose}}{\text{g Trockensubstanz d. Enzympräparate}}$ ausgedrückt [2])

K. bezeichnet dabei die Zahl der Amylaseeinheiten (A. E.). Als Amylaseeinheit gilt das 100fache derjenigen Enzymmenge, für welche die Konstante der mono-molekularen Reaktion unter bestimmter Bedingung (0,25 g löslicher Stärke in 37 ccm H_2O, ph 6,8, Temp. 37° C) 0,01 beträgt; für die Malzamylase gilt nach v. Euler u. a. dieselbe Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Enzymmenge wie für die tierische Amylase, bei welcher Willstätter u. a. gefunden hatten, daß zwischen beiden Faktoren für den ersten Teil des Umsatzes eine genaue Proportionalität vorhanden ist, daß also der Stärkeabbau gemäß einer Gleichung erster Ordnung, mono-molekular, verläuft.

Als Maß für den Reinheitsgrad gilt der Amylasewert (A. W)., welcher die Anzahl von A. E. in 0,01 g Präparat angibt.

Unter Verwendung der von Willstätter für die Reinigung von Enzymen angewandten Adsorptionsmethode stellten Lüers und Sellner [3]) Malzdiastasepräparate her, welche ein Fermentativvermögen von im Maximum 93 erreichten, damit aber den von Willstätter hergestellten Pankreasamylasepräparaten mit mehr als 1200 Fz immer noch erheblich nachstehen. Sie bedienten sich für die Reinigung des Aluminiumhydroxyds bei einem ph der Adsorptionsmischung von 5, bei welchem, infolge der sich hier ergebenden Absättigung der elektrischen Ladung zwischen dem entgegengesetzt geladenen Aluminiumhydroxyd und der Diastase, die Adsorption am vollkommensten ist. Das zugleich mit Begleitstoffen adsorbierte Enzym wurde mit schwacher alkalischer Lösung von einem Gemisch von primärem Kalium- und sekundärem Natriumphosphat beim ph 7,38 herausgelöst, nochmals einer Behandlung mit Aluminumhydroxyd und Phosphat unterworfen. Die höchsten Werte ließen sich durch Verwendung von Trockendiastasepräparaten erzielen.

Die Reinigung führte zugleich zu einer erheblichen Steigerung des Stickstoffgehaltes bei gleichzeitiger Verminderung des Kohlenhydratgehaltes. Beim gereinigten Präparat ergab sich ein Proteingehalt von 74,4%, ein Kohlehydratgehalt von 28,07%.

Aus der Beobachtung, daß infolge der Reinigung in gleicher Weise sowohl das Verflüssigungs- wie das Verzuckerungsvermögen zunahm, leiten Lüers und Sellner die Auffassung ab, daß beide Funktionen nicht von verschiedenen, sondern von demselben Enzym ausgeübt werden.

[1]) 1000 Lintner-Einheiten = 26 Fz.
[2]) v. Euler, 1919. Zeitschrift für physiologische Chemie, S. 201.
[3]) Wochenschrift für Brauerei 1925, S. 97ff.

Ein anderes Adsorptionsverfahren wenden Glimm und Sommer[1]) an, welche sich der Tierkohle bedienen, und damit ein Präparat von einem Fermentativvermögen von 75,4 herstellen. Sie überlassen die Diastaselösung der Autolyse bei 40° C während 3 Tagen unter Toluolschutz, wobei sich die Lösung auf das für den Reinigungseffekt am günstigsten geeignete ph von 5 einstellt, und sich die mit der Diastase verknüpften, jedenfalls als Eiweißstoffe anzusehenden Körper trennen. Durch Tierkohle werden dann die Begleitstoffe adsorbiert, worauf sich durch Filtration ein vollkommen wasserklares, stark schäumendes Filtrat gewinnen läßt, welches bei doppelter Tierkohlebehandlung ein Präparat ergibt, welches einen von 8 auf 3,8% erniedrigten Stickstoffgehalt besitzt, vollkommen frei von reduzierenden Kohlehydraten und von Salzen ist, was bei der Adsorption mit Aluminiumhydroxyd und darauffolgender Trennung mit Phosphat nicht erreicht wird. Es gelang auch, ein Diastasepräparat zu gewinnen, welches nach dem Eindampfen in Gestalt weißer Plättchen, die sich klar in Wasser lösen, isoliert werden konnte.

Mit der Erhöhung des Reinheitsgrades wird indes die Stabilität der Diastase (Amylase) nicht erhöht, im Gegenteil vermindert, was auch der Grund dafür ist, daß eine noch weitergehende Reinigung, namentlich bei Verwendung der Tonerdeadsorption, bisher nicht gelang. Sowohl gegen Säuren wie Alkalien und Temperaturen nimmt die Empfindlichkeit zu, sobald die als Schutz dienenden Begleitstoffe beseitigt werden.

Über die Natur der Diastase haben die bisherigen Untersuchungen noch keinen sicheren Aufschluß gebracht. Ob die Diastase ein Eiweißkörper ist, wird noch als fraglich angesehen. Daß sie aber in naher Beziehung dazu stehen dürfte, scheint u. a. auch aus den Untersuchungen von Lüers geschlossen werden zu können.

c) Die Entstehung der Diastase.

1. Die die Verzuckerung des Malzes beim Maischen im Sudhaus mit Unterstützung geeigneter Temperaturen herbeiführende Diastase wird durch den Mälzungsvorgang in dem Aufsaugeepithel des Embryo erzeugt, wobei der Zutritt des Luftsauerstoffs ein unentbehrlicher Faktor ist.

So war die Auffassung bis in die jüngste Zeit. Nach den Arbeiten von Syniewski, welcher auf alten Arbeiten Lintners aufbaute, ist indes durch den Keimungsvorgang nicht eine Neubildung von Diastase anzunehmen, sondern nur die Neubildung von in Wasser löslicher Diastase. Denn schon in der Gerste ist der gesamte Gehalt an Diastase vorgebildet. Allerdings ist davon nur ein sehr kleiner Anteil durch Wasser löslich. Der Hauptbestandteil bleibt wegen seiner Kuppe-

[1]) Biochemische Zeitschrift 1927, Bd. 188, 290. Aus Wochenschrift für Brauerei 1927, S. 602.

lung an Eiweißstoffe in unlöslicher Form zurück. Durch Einwirkung proteolytischer Enzyme werden die Eiweißbestandteile abgespalten und der Diastaseanteil löslich gemacht. Der β-Anteil entsteht damit, welcher in seiner Gesamtheit Lösungsfähigkeit besitzt. Das drückt sich in der „Bildung" von Diastase aus, ist in Wirklichkeit aber nur Umbildung aus dem α-Bestandteil.

Die Aufspaltung der in der Gerste vorhandenen, in Wasser nur erst zu einem kleinen Teil löslichen Diastase, ist eine Auswirkung der bei der Keimung entstehenden Säure, welche teils direkt, teils indirekt über die Bildung proteolytischer Enzyme die Neubildung der β-Gruppe des Diastaseenzyms herbeiführt.

Die Bildung der Diastase, d. h. auch wieder der löslich gewordenen, welche Stärkekörner angreift und Stärkekleister verflüssigt, ist an das Leben des Keimlings gebunden. Werden Keimlinge vom Korn getrennt, mit Chloroform abgetötet und dann auf Stärkegelatine gelegt, so unterbleibt sowohl ein Wachstum, als auch eine Einwirkung auf die Stärke. Andererseits wird totes Endosperm, welches z. B. durch Einlegen in Alkohol abgetötet worden ist, durch gesunde Keimlinge, welche zuvor losgelöst worden waren, in Lösung gebracht, wenn man den Keimling auf das Endosperm aufpfropft. Daß die Bildung von Diastase erst mit der Lebenstätigkeit des Embryo beginnt, lehren Versuche, nach denen nach 1 tägiger Kultur auf Wasser oder 5 %iger Gelatine die Keimlinge wie auch die Nährböden diastatische Wirkung zeigten, was bei den Keimlingen vor der Behandlung nicht der Fall war.

Für die Ankurbelung des Entwicklungsganges genügt der Rohrzuckergehalt des Embryo im ungekeimten Korn, welcher, wie aus Untersuchungen von Brown und Morris hervorgeht, die in einem Fall 5,4% feststellten, mehrere Prozent betragen kann. Für den Fortgang ist die Reaktion des Nährbodens insofern von Bedeutung, als eine saure Reaktion die Diastasebildung fördert. Auch andere Stoffe vermögen in die Entwicklung einzugreifen. Dazu gehören namentlich die Zuckerarten, wie Maltose und Rohrzucker. Sie fördern aber nicht, sondern hemmen die Diastaseerzeugung, wie schon Brown und Morris nachwiesen, indem sie Keimlinge in Rohrzuckerlösung züchteten und dabei feststellten, daß sie nicht imstande waren, Diastase abzusondern. Würde dem Keimling in dem Endosperm ausreichend Zucker für die Ernährung zur Verfügung gestellt werden, so fehlt ihm der Anreiz zur Erzeugung von Diastase und die Bildung bleibt aus. Der Hungerzustand ist es gewissermaßen, welcher den Keimling treibt, Diastase zu erzeugen, um sich die nötige Nahrung zu beschaffen. Die Erzeugung von Diastase regelt sich auch durch die Rückwirkung der eigenen Menge. Sie nimmt zu, bis ein Höchstwert erreicht ist, läßt dann nach, um schließlich ganz aufzuhören. Erst wenn die Anhäufungs-

massen beseitigt, bzw. fortgeleitet sind, setzt eine Erzeugung von neuem wieder ein [1]).

Die Bildung der Diastase erfolgt in der Epithelschicht des Schildchens. Von hier aus greift sie die anliegenden Zellen des Endosperms an, greift dann auf die Schichten längs der Bauchfurche und die unterhalb der Aleuronschicht liegenden Zellagen des Endosperm mit großer Schnelligkeit über, und beginnt später erst den Angriff auf die Masse der inneren Endospermteile. Die Wanderung der Diastase längs der Bauchfurche vollzieht sich schneller als die durch die Zellagen unterhalb der Aleuronschicht, wesentlich langsamer aber durch die Endospermmasse, so daß die vom Schildchen entfernt liegenden Stärkemassen, und besonders die in der Mitte des Kornes befindlichen dichten Anhäufungen am spätesten von dem Angriff der Diastase erreicht werden.

Über die Art der Verteilung findet sich im Handbuch der Brauwissenschaft von Moritz und Morris folgende Übersicht:

Verteilung der Diastase in der Gerste nach viertägiger normaler Keimung.

	Gramm CuO
Diastase in 50 halben Endospermen (Keimende) . .	9,7970
desgleichen (entgegenges. Ende)	3,5310
Diastase in den Wurzeln von 50 Körnern	0,0681
Diastase in den Blattkeimen von 50 Körnern . . .	0,0456
Diastase in den Schildchen von 50 Körnern. . . .	0,5469
Summe der einzelnen Bestg.:	13,9886
Diastase, bestimmt in 50 ganzen Körnern derselben Gerste	13,7260

Die Wegrichtung, welche die Diastase nimmt, folgt entgegengesetzt der Richtung, welche die Einwanderung der Stärke in das Endosperm einschlägt. Die Einlagerung beginnt in der Mitte und setzt sich von hier aus nach dem Rand zu fort. Die unmittelbar unter der Aleuronschicht befindlichen Zellagen des Endosperms sind die jüngsten, darum weniger mit Stärke gefüllt, und ihre Zellwände weniger widerstandsfähig. Sie unterliegen somit dem diastatischen Angriff früher als die früher aufgebauten mit Stärke angehäuften inneren Zellen. Der diastatische Angriff auf diese Subaleuronzellen erfolgt zugleich auch von einer anderen Stelle als aus der Wegrichtung vom Embryo. Die Aleuronzellen selbst sind befähigt, Diastase abzusondern, welche die benachbarten Endospermschichten angreift. (Haberlandt, Grüß).

Dabei leistet die Aleuronschicht selbst der Diastase starken Widerstand. Sie übersteht den Mälzungs- und Maischvorgang. Erst wenn

[1]) Die Abwanderung von Diastase aus dem Schildchen in das Endosperm ist also eine Notwendigkeit, um die Sekretion immer neuer Diastasemengen anzuregen.

das Endosperm von dem Keimling vollständig aufgezehrt ist, verfällt auch die Aleuronzelle der Auflösung.

Dem Angriff auf die Stärke geht ein Angriff auf die Zellwand voraus, welcher durch ein gleichzeitig in der Epithelschicht des Schildchens gebildetes Enzym erfolgt. Die Zellwand quillt dabei auf, wird durchscheinend und weitgehend, unter Umständen bis zur vollständigen Auflösung zerstört.

Im Schildchen vollziehen sich gleichzeitig Veränderungen in der Weise, daß sich in ihren äußeren Schichten, welche sonst stärkefrei sind, Stärkekörner ablagern, und die Zellen der Epithelschicht sich strecken.

Gleichzeitig setzt die Wachstumsentwicklung mit der Neubildung von Gewebe zuerst in der Hauptwurzel ein, worauf sich dann die Nebenwurzeln und der Blattkeim entwickeln.

2. Die mengenmäßige Bildung der Diastase ist u. a. von der Korngröße abhängig. Da ihre Entstehung in der Epithelschicht, der dem Embryo am nächsten liegenden Schicht des Schildchens, erfolgt, und da die Oberfläche des Epithels im Verhältnis zum Endospermvolumen um so größer ist je kleiner das Korn, so muß sich bei den kleinkörnigen Gersten eine größere Menge an Diastase bilden als bei großkörnigen, bei denen die Oberfläche des Epithels gegenüber dem Inhalt des Mehlkörpers kleiner ist. Es ist das eine uralte Erfahrung, welche namentlich zuerst in den Brennereien gemacht worden ist, bei welchen es darauf ankommt, Grünmalz mit denkbar höchster diastatischer Wirkung zu erzeugen.

Die exakten Beweise dafür lieferten Untersuchungen von M. Hayduck[1]), welche später von Ellrodt bestätigt wurden. Delbrück drückt das in einem sehr schönen Vergleich aus, indem er sagt, daß in einer gleichen Gewichtsmenge der kleinen Gerste sich bedeutend mehr „Arbeitsgesellen" befinden, die die Diastase machen, als bei der großkörnigen.

Nach Syniewski würde man den Grund für die Überlegenheit der kleinkörnigen Gerste nicht in einem absolut höheren Gehalt an Diastase zu suchen haben, sondern darin, daß die kleinkörnige Gerste in höherem Maße imstande ist, lösliche Diastase aus ihrem ursprünglichen Vorrat an unlöslicher Diastase zu erzeugen, während in Wirklichkeit, wie Syniewski beweist, die großen Körner an ursprünglicher Diastase reicher sind, als die kleinen, aber bei der Mälzung nicht so viel lösliche Diastase zu entwickeln vermögen.

Von Einfluß auf die Menge der Diastase scheint auch die Ausdehnung des Schildchens als Zwischenlage zwischen Embryo und Endosperm sowie die Anzahl und Form der Zellen der Epithelschicht zu sein.

---

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1892, S. 510.

Eine große Anzahl und eine mehr längliche Form der Zellen gilt als günstiger als eine kleine Anzahl und als kürzere, breitere Zellen. Bei ersteren wirkt eine größere Zellmasse als bei letzteren. Mann und Harlan wollen auch festgestellt haben, daß diese langen und schmalen Zellen bei den Malzgersten, die sich besonders hoher Wertschätzung erfreuen, vornehmlich vertreten sind. An einer breiteren Oberfläche liegt mehr Masse. Greift also das Schildchen in seiner Anlehnung an das Endosperm weit nach den Seiten bis an die Aleuronschicht heran, und deckt es die ganze Breite, ist außerdem ein breites Korn vorhanden, so liegen hier auch wieder die Verhältnisse für die Diastasebildung günstiger als bei einem langen, spitzen Korn, bei welchem das Schildchen meist nur eine schmale Oberfläche besitzt.

Nicht minder steht die Diastasebildung in gewisser, wenn auch keineswegs regelmäßiger Beziehung zum Stickstoffgehalt der Gerste. Stärkeres Diastasebildungsvermögen ist im allgemeinen bei stickstoffreichen Gersten vorhanden. Denn nicht nur tritt hier der stärkeführende Teil gegenüber der Aleuronschicht, welche eine Hauptstickstoffquelle im Korn bildet, erheblich zurück, sondern infolge von Störungen in dem Gang der Stärkespeicherung, welche verhältnismäßig den Stickstoffgehalt erhöhen, tritt die Überlegenheit des Keimlings in Dehnung und Masse weit mehr hervor, da er in der Entwicklung der Größe des Kornes entsprechend angelegt ist, das Endosperm selbst aber in der Füllung mit Stärke zurückblieb.

Diese Zusammenhänge treten um so stärker hervor, je kleinkörniger zugleich die Gerste ist.

Wesentlich deutlicher sind die Beziehungen zwischen dem Diastasegehalt und dem Gehalt an wasserlöslichem Stickstoff bei der Keimung. Feststellungen von Lintner[1]) zufolge, die auch anderweitig Bestätigung fanden, wächst mit der Zunahme der diastatischen Kraft auch der Gehalt an löslichem Stickstoff, und es kann letzterer als guter Indikator für die Höhe der diastatischen Kraft angesehen werden (siehe Tabelle S. 292).

Um zur vollen Entfaltung seiner diastatischen Kraft zu gelangen, muß das Korn aber auch in einen bestimmten Zustand der Alterung gekommen sein. Nicht nur, daß es volle Reife erlangt hat, wodurch erst der volle, überhaupt erreichbare Gehalt an diastatischer Anlage gebildet wird, sondern es muß auch erst noch einer Nachreife nach dem Schnitt unterworfen werden. Hierbei vollendet sich erst der anscheinend mit der Reife endgültig vollzogene Aufbau, indem sich, unterstützt durch den natürlichen Wassergehalt des Kornes, Kondensationen bzw. Aggregationen zu hochmolekularen Verbindungen vollziehen, und die Gerste bei gleichzeitiger Abstoßung von Wasser und Kohlensäure in

[1]) Zeitschrift f. Spiritusindustrie 1883, S. 999.

Malz Nr.	Lösliches Eiweiß, Stickstoff-Prozente der Trockensubstanz	Maltosezuwachs in 100 ccm Versuchsflüssigkeit
1	0,203	0,609
2	0,224	0,665
3	0,245	0,758
4	0,258	0,802
5	0,258	0,810
6	0,259	0,819
7	0,282	0,906
8	0,271	0,910
9	0,290	0,977
10	0,349	1,088
11	0,314	1,106
12	0,312	1,203
13	0,367	1,318
14	0,381	1,420
15	0,428	1,616

dem Vorgang des Schwitzens den letzten Atmungsprozeß durchmacht. Der Wassergehalt des Kornes muß dabei bis auf eine gewisse Grenzphase herabgedrückt werden, die, falls sie nicht auf natürlichem Wege zu erreichen ist, unter Zuhilfenahme künstlicher Trocknungsmittel herbeigeführt werden muß, worauf in dem Abschnitt über Trocknung des Näheren eingegangen ist.

In Zusammenfassung aller dieser Momente werden Beziehungen zwischen Diastasebildung, Auflösung und Kornbeschaffenheit insofern erkennbar, als die günstigsten Bedingungen für stärkste enzymatische Wirkung bei kleinkörnigen, gedrungenen[1]) Gersten, in noch höherem Maße bei solchen mit niedrigem Stärkegehalt, aber hohem Eiweißgehalt, vorhanden sind, und als großkörnige Gersten sich um so leichter lösen, je mehr sie sich der ovalen Form mit breitem Querschnitt nähern.

Letzten Endes ist die mengenmäßige Erzeugung der Diastase durch den praktischen Vorgang des Mälzens zu regeln, bei dem jeweils diejenigen Arbeitsmethoden zur Anwendung zu bringen sind, welche erfahrungsgemäß für die Erzeugung der angestrebten Malzqualität in Frage kommen.

Unter ausgiebigem Zutritt von Luft muß das Korn Wurzelkeime bilden, in deren Entwicklung das Ausmaß der Diastaseerzeugung sichtbaren Ausdruck findet. Namentlich tritt eine Parallelität zwischen der Blattkeimentwicklung und der Diastase-

[1]) A. Mann und H. W. Harlan, Wochenschrift f. Brauerei 1917, Nr. 24—26.

erzeugung hervor, die dann erst den höchsten Wert darstellt, wenn der Blattkeim die zwei- bis dreifache Kornlänge erreicht hat.

In den Brennereien, welche zur Erzielung höchster Alkoholausbeuten auf weitgehendste Verzuckerung hinarbeiten und darum genötigt sind, diastasereichste Grünmalze zu erzeugen, wird aus dieser Erkenntnis, welche, auf Delbrücksche Gedanken zurückgehend, durch Untersuchungen von M. Hayduck und Effront experimentell belegt wurde, in weitgehendem Umfang Gebrauch gemacht. Von größter Bedeutung ist dabei aber die Niedrighaltung der Temperatur im wachsenden Haufen, nicht nur um die Atmungsverluste einzuschränken, sondern vor allem um ein kräftiges substanzgefülltes Blattkeimgewächs zu erzeugen, welches höhere diastatische Kraft hervorbringt als ein bei hohen Temperaturen schnell vorgetriebenes, geil gewachsenes, substanzarmes Gebilde.

In welcher Abhängigkeit die Diastasebildung von der Blattkeimbildung steht, ist aus folgenden Untersuchungen Effronts [1]) zu ersehen, welcher Gerste bis zu 30 Tagen unter Innehaltung einer Temperatur von 12—14° C bis zur Bildung eines Blattkeimes von 3facher Kornlänge wachsen ließ.

Keimdauer Tage	Verzuckerungsvermögen [2])	Verflüssigungsvermögen [3])	Länge des aus dem Korn ausgetretenen Blattkeims
6	106	666	¼ Kornlänge
8	118	1000	—
10	167	1140	—
11	170	1600	⅘ Kornlänge
12	140	1760	—
14	138	1800	Ganze Kornlänge
16	180	1800	—
18	210	2000	—
20	220	2280	—
22	225	2760	—
23	250	3200	Doppelte Kornlänge
24	240	3200	—
25	230	3600	Dreifache Kornlänge
27	210	4000	—
29	215	4000	—
30	218	4000	—

Bei der Betrachtung der Zahlenreihe, welche das Verzuckerungsvermögen wiedergibt, springt in die Augen, daß nach anfänglichem Anstieg die diastatische Kraft zurücksinkt, um dann von neuem wieder bis zum Schluß im Anstieg zu verharren. Die Beobachtung eines vorüber-

[1]) Maercker, Delbrück, Handbuch der Spiritusfabrikation, 1908, S. 297.

[2]) Ausgedrückt in Zentigramm Maltose, welche die in 1 g Gerste gebildete Diastase in 1 Std. erzeugte.

[3]) Ausgedrückt in Zentigramm Stärke, welche die in 1 g Gerste gebildete Diastase in 1 Std. verflüssigt hatte.

gehenden Rückganges nach anfänglichem Anstieg wird auch von W. Windisch[1]) bestätigt, welcher den vorübergehenden Rückgang gleichfalls bei kalter Haufenführung beobachtete, bei warmer Haufenführung aber nicht feststellen konnte.

Bei der Herstellung von Malz für die Bierbereitung sind neben der Bildung ausreichender Mengen Diastase noch andere gleichfalls sehr wichtige Gesichtspunkte in den Vordergrund zu rücken. Einmal ist Rücksicht auf die Bildung von Zucker im Grünmalz zu nehmen, sodann ist Rücksicht zu nehmen auf die Bildung von peptischen Enzymen und den für das Bier erwünschten Grad des Abbaues von Eiweiß, sodann Rücksicht auf die Schonung von Substanz unter Verhinderung übermäßiger Wurzelbildung und Atmung, und schließlich Rücksicht auf die Herbeiführung eines für die Verarbeitung im Sudhaus geeigneten physikalischen Zustandes in Form einer angemessenen Lösung des Kornes.

Je nach der Art des Bieres richtet es sich dann wieder, wie weit Diastase und Zuckerbildung zu treiben sind, und ob größere oder geringere Substanzverluste die Mälzungsarbeit begleiten, bzw. Mälzungsverluste eingeschränkt werden können.

Bei der Herstellung dunkler Malze, deren charakteristische Art durch Karamelisierung von Zucker unter Mitwirkung von Eiweißabbaustoffen hervorgebracht wird, muß auf die Bildung eines höheren Diastase- und Zuckergehaltes hingearbeitet werden als bei hellen Malzen, bei welchen eine Karamelisierung vermieden werden soll, eine Vernichtung von Diastase beim Darrvorgang auch nur in viel schwächerem Maße stattfindet. Der Diastasegehalt in Darrmalzen liegt etwa zwischen 100 und 300 Lintnerschen Einheiten, geht bei dunklen Malzen nicht selten aber bis zu 80 und darunter zurück.

d) Die Wandlung der Stärke in der Mälzerei.

Die Wirkung des diastatischen Angriffs auf die Stärke des Endosperms tritt nicht nur in der Auflösung der Stärkekörner, sondern auch in dem Verschwinden von Stärke und in der gleichzeitigen Vermehrung und Häufung von Zucker in die Erscheinung. Der Zuckergehalt, welcher im ungekeimten Korn bis zu 3% beträgt, wächst bis auf 9—10% an.

1. Da er der erste dem Keimling zugängliche Nährstoff ist, so versuchte Bode[2]) festzustellen, ob eine Beziehung zwischen dem Rohrzuckergehalt und dem Gehalt der den Rohrzucker spaltenden Invertase der Gerste und ihrer Keimenergie besteht. Er konnte das Vorkommen solcher Beziehungen feststellen, welche darin zum Ausdruck kamen, daß höchste Keimenergie mit höchstem Gehalt an Rohrzucker und Invertase parallel

[1]) Jahrbuch der V. L. B. 1900, S. 115.
[2]) Tageszeitung f. Brauerei 1924, S. 771.

liefen. Bei den Gersten höchster Keimenergie betrug der Rohrzuckergehalt bis zu 2,6% der Trockensubstanz, der Invertasegehalt 9mal soviel als bei Gersten mit schlechter Keimenergie, deren Rohrzuckergehalt nicht mehr als 1% ausmachte. Bezüglich des Gehaltes an direkt reduzierendem Zucker, der sich zwischen 0,12 und 0,51% bewegte, waren Beziehungen zu der Keimenergie nicht zu erkennen.

In einem gekeimten Korn verhalten sich die einzelnen Gebilde in bezug auf Art und Menge der gebildeten Zucker verschieden. In der Aleuronschicht findet sich Rohrzucker; im Endosperm Rohrzucker und direkt reduzierender Zucker; die Samenschale enthält ebenfalls direkt reduzierenden Zucker; im Keimling findet sich nur Rohrzucker. Den größten Gehalt an Zucker zeigt das Schildchen.

Die Entstehung des Rohrzuckers in der Aleuronsehicht wird verschieden erklärt. Brown und Morris führen sie auf die Einwanderung des Rohrzuckers aus dem Embryo durch die Testa und halbdurchlässige Membran des Kornes zurück. Grüß hält es für wahrscheinlich, daß der unter der Aleuronschicht entstehende direkt reduzierende Zucker von hier aus in die Aleuronschicht eindringt, entweder, daß er sich vorher schon oder erst beim Eintritt in die Aleuronzelle in Rohrzucker umwandelt. In gleicher Weise wie der Rohrzucker aus der Aleuronschicht zum Embryo wandert, wandert der im Endosperm in der ungekeimten Gerste schon vorhandene, ebenso wie der im späteren Stadium entstehende Rohrzucker dem Embryo zu. Wahrscheinlich ist es nach Grüß[1]), daß er anfänglich als Rohrzucker hindurchgeht, später aber, wenn sich Invertase in genügend wirksamen Mengen gebildet hat, durch diese schon in der dem Schildchen vorgelagerten Endospermgrenzzone zur Aufspaltung kommt, und in Form der Spaltstücke in das Schildchen eintritt, wo er rückwärts wieder als Rohrzucker in die Erscheinung tritt.

Auch der im Endosperm durch die diastatische Einwirkung entstandene direkt reduzierende Zucker wandert nach dem Keimling zu ab. Im Schildchen staut er sich in Form von Rohrzucker an, und wird dort teilweise in Stärke zurückgebildet. Beim Übergang vom Endosperm in die Zone des Embryos können sich nun Vorgänge in der Weise vollziehen, daß der direkt reduzierende Zucker in der dem Schildchen vorgelagerten Endospermzone in Rohrzucker umgebildet wird, und als solcher einwandert, oder daß er bei der Einwanderung in das Schildchen in Rohrzucker umgewandelt wird.

Die Fähigkeit des Schildchens, Maltose sowohl wie Dextrose in Rohrzucker umzuwandeln, geht aus Untersuchungen von Brown und Morris, und Grüß hervor. Übereinstimmend fanden sie bei der Züchtung isolierter Keimlinge in Maltoselösung das Auftreten großer

[1]) Grüß, Wochenschrift f. Brauerei 1897, S. 78, 321, 409; 1898, S. 81, 269. — Pfeffer, Wochenschrift f. Brauerei 1897, S. 141. — Moritz und Morris, Handbuch der Brauwissenschaft 1893.

Mengen von Rohrzucker im Embryo, dagegen keine Maltose. Dem negativen Befund von Brown und Morris bei der Züchtung in Dextroselösungen stellt Grüß den positiven Nachweis von Rohrzucker und Stärkebildung im Schildchen sowie die Stärkebildung in den anderen Organen des Keimlings entgegen.

Auf den Gehalt an direkt reduzierenden Zucker und an Rohrzucker haben die Wachstumsvorgänge bei der Entwicklung der Wurzeln und noch mehr des Blattkeims, sowie die Temperatur, der Wassergehalt und der Kohlensäuregehalt im keimenden Haufen ausschlaggebenden Einfluß. Mit fortschreitendem Wachstum, vor allem des Blattkeims, wächst auch der Zuckergehalt. Höhere Temperaturen, höherer Wassergehalt, Behinderung der Sauerstoffzufuhr sind der Zuckerbildung in viel stärkerem Maße günstig als niedrige Keimtemperatur, starke Lüftung und relativ niedriger Feuchtigkeitsgehalt. Langgewachsenes Malz ist zuckerreicher als kurzgewachsenes.

Ist die Entwicklung von Wurzel- und Blattkeimen bis zu einem gewissen Ausmaß vorgeschritten, so kann man durch Absperrung des Luftzutritts und Stauung von Kohlensäure im Besonderen, unter Behinderung weiteren Wachstums durch nunmehr schon in ausreichendem Maße vorhandene Diastase ebenfalls eine weitere Erzeugung von direkt reduzierendem und Rohrzucker herbeiführen, ohne daß eine weitere Entwicklung von Blatt- und Wurzelkeimen und damit in Zusammenhang eine erhöhtere Bildung von Diastase erfolgt oder erforderlich wird.

Über das anteilige Vorkommen, bzw. die anteilige Bildung der verschiedenen Zucker im Keimling und Endosperm gibt nebenstehende, von O'Sullivan[1]) herrührende Zusammenstellung einen orientierenden Begriff.

	Gerste nach 48stündig. Einweichen enthielt % Zucker in den		Gerste nach 10tägiger Keimung enthielt % Zucker in den	
	Keimlingen	Endosperm.	Keimlingen	Endosperm.
Rohrzucker	5,4	0,3	24,2	2,2
Invertzucker	1,8	0,2	1,2	2,2
Maltose	—	—	—	4,5
zusammen	7,2	0,5	25,4	8,9

Die Auffassung, daß neben dem Invertzucker als direkt reduzierender Zucker auch Maltose gebildet wird, was außer den englischen Forschern auch von Grüß angenommen wurde, wird von Kjeldahl, Lintner, Düll, Jais[2]) u. a. nicht geteilt. Diese sehen in dem reduzierenden Zucker nur Invertzucker und verneinen das Vorkommen von Maltose.

[1]) Moritz und Morris, Handbuch der Brauwissenschaft 1893, S. 68.
[2]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1893, S. 13, 365.

Das Verhältnis zwischen dem Gehalt an direkt reduzierendem Zucker und Rohrzucker kann sehr verschieden sein.

Bei normaler Weiche und normaler Tennenführung stellt sich das Verhältnis von Invertzucker : Rohrzucker im fertigen Grünmalz etwa wie 1 : 2 bis 1 : 3. Der Gehalt an Zucker im Grünmalz liegt im allgemeinen zwischen 7,5 und 10,5%, kann indes bei Führung auf langes Gewächs bis über 12% ansteigen.

Der Darrvorgang übt auf Menge und Verhältnis der einzelnen Zuckerarten einen geringeren oder größeren Einfluß, je nach dem das Wasser schneller oder langsamer dem Malz entzogen, und die dafür in Frage kommenden Temperaturen gewählt werden. Schnelle Entziehung des Wassers bei niedrigen Temperaturen setzt in kürzester Zeit Atmung, diastatischen Abbau und Wanderung des Zuckers still. Einwirkung höherer Temperaturen bei Gegenwart von viel Wasser fördert den diastatischen Abbau und Neubildung von Zucker. Herstellung von hellem Malz unter stärkster Lüftung und Trocknung bei niedrigen Temperaturen verändert den Zuckergehalt in Menge wenig. Wird dagegen Malz langsam und nur mit wenig Lüftung getrocknet, höheren Temperaturen mit hohem Wassergehalt ausgesetzt, so findet eine weitere Bildung von Zucker und besonders von Invertzucker statt.

Gesamt-Zucker, sowie Verhältnis von Invertzucker zu Rohrzucker im Grünmalz und Darrmalz (Münchener Malz) (nach eigenen Untersuchungen).

		Wasser %	a Invertzucker %	b Rohrzucker %	Gesamt-Zucker % (a + b)
Haufen I	Grünmalz	37,76	2,15	5,69	7,84
	Malz beim Abräumen der oberen Horde	9,80	2,84	6,52	9,36
	Malz beim Abdarren	1,85	3,28	6,95	9,33
Haufen II	Grünmalz	36,50	1,86	6,39	8,25
	Malz beim Abräumen der oberen Horde	10,09	3,43	5,74	9,17
	Malz beim Abdarren	1,50	2,62	6,35	9,00
Haufen III	Grünmalz	37,25	2,26	6,53	8,8
	Malz beim Abräumen der oberen Horde	7,54	3,11	6,67	9,8
	Malz beim Abdarren	2,16	2,13	7,51	9,4
Haufen IV	Grünmalz	38,86	2,26	6,11	8,37
	Malz beim Abräumen der oberen Horde	10,40	4,51	5,80	10,3
	Malz beim Abdarren	2,07	2,06	6,48	8,54

Gesamt-Zucker, sowie Verhältnis von Invertzucker zu Rohrzucker im Darrmalz [1]).

	Rohrzucker	Invertzucker	Gesamtzucker
	in % der Trockensubstanz		
Malz a	5,56	4,41	9,97
Malz b	6,13	3,28	9,41
Malz c	5,99	2,74	8,73
Malz d	6,10	2,55	8,65

In dem Verhältnis von Invertzucker zu Rohrzucker vollziehen sich insofern Veränderungen, als der Invertzucker durch Reversion teilweise in Rohrzucker übergeht, und dieser unter Umständen in Stärke revertiert. Der Gehalt an Invertzucker vermindert sich zugunsten des Rohrzuckergehaltes, namentlich bei der Herstellung heller Malze. Wenn indes Malz mit hohem Wassergehalt lange auf der oberen Horde belassen wird, erfährt der Invertzucker statt einer Abnahme unter Umständen eine nicht unwesentliche Zunahme, infolge der weiteren Arbeit der Diastase und der Einwirkung der Invertase und der bei der Keimung gebildeten Säuren auf den Rohrzucker. Der Gesamtzuckergehalt steigt damit und kann einen Betrag erreichen, welcher unter Umständen bis zu einem Viertel über den des Grünmalzes hinausgeht.

Mit der Steigerung der Temperaturen bis zum Abdarren treten insofern andere Verhältnisse ein, als Abbau, Wanderung und Reversion zum Stillstand gelangen und nur noch chemische Veränderungen unter der Wirkung höherer Temperaturen vor sich gehen. Dabei unterliegt namentlich die Lävulose den thermischen Einflüssen und wird unter Bildung von Röstkörpern zersetzt. Außerdem treten Umsetzungen zwischen den Aminosäuren und den verschiedenen Zuckern ein, welche zur Bildung röstaromatischer, gefärbter Stoffe und damit auch wieder zur Verminderung des Gesamtzuckergehaltes führen.

Schnelle Erwärmung von Grünmalz auf hohe Temperaturen, ohne daß Diastase oder Invertase vernichtet wird, kann, wenn dem Wasser durch Drosselung der Luftzufuhr nur geringe Möglichkeit gegeben wird, zu entweichen, eine derartige Inversionswirkung ausüben, daß der Gehalt an Invertzucker bis auf 10—15% und darüber ansteigt. Ein solches Malz ist indes nicht imstande, mürbe Beschaffenheit anzunehmen, sondern wird ein ausgesprochenes Hartmalz, das seine Härte dem hohen Zuckergehalt verdankt.

Bei 50—55° C ohne Lüftung, bzw. mit steter Durchlüftung gedarrt [2]):

[1]) Jais, Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1893, S. 365.
[2]) F. Schönfeld, Wochenschrift f. Brauerei 1900 S. 247.

Hartmalz:	7,76%	direkt	reduzierenden	Zucker
Mürbmalz:	5,14%	„	„	„
Das für die Versuche verwandte Grünmalz enthielt:	4,76%	„	„	„

2. Abgesehen von ganz geringen Mengen, welche im Weichstock durch das Weichwasser an löslichen Kohlehydraten dem Korn entzogen werden, stellt der Mälzungsvorgang die Hauptquelle für Verluste an dem wertvollsten Braustoff dar. Wie schon die Untersuchungen von Maercker und J. F. Hoffmann lehrten, ist bei der Keimung die Bildung von Wurzeln und die Veratmung von Substanz, sonst gleiche Verhältnisse vorausgesetzt, in großkörnigen und eiweißarmen Gersten geringer als bei kleinkörnigen und eiweißreichen.

Außer diesen Faktoren, die man vielleicht als Rohstoff-Faktoren bezeichnen kann, haben für das Ausmaß der Wurzelbildung und die Stärke der Veratmung noch die Behandlungsmethoden im Weichstock und während der Keimung entscheidende Bedeutung. Warmweiche und Langweiche beschleunigen die Veratmung. Hoher Weichgrad regt die Veratmung und Wurzelbildung stärker an als knapper Weichgrad. Warme Tennen fördern, kalte halten die Veratmung zurück. Warme Haufenführung erhöht, kalte erniedrigt. Starke Lüftung mit weitgehender Beseitigung der Kohlensäure fördert, verminderte Lüftung mit Kohlensäurestauung hält Atmung zurück. Nasse Haufenführung regt sowohl zu stärkerer Atmung wie zu stärkerer Wurzelbildung an. Greifenlassen und Verlängerung der Keimdauer führen zu stärkerer Wurzelbildung.

Die Behandlungsmaßnahmen für Weichen und Keimen, welche einerseits den Rohstoffaktoren Rechnung zu tragen haben, anderseits örtlichen Verhältnissen, außerdem der Mälzungsart (Benutzung von Tennen, Kästen oder Trommeln) anzupassen sind, haben sich, und nicht im unwesentlichen Maße, nach der Art des herzustellenden Malzes zu richten. Gilt es, dunkles Malz nach Münchner Art herzustellen, sind wegen der Bildung größerer Diastase- und Zuckermengen, und dadurch erforderlicher stärkerer Weiche, sowie reichlicher Entwicklung der Keime und längerer Wachstumsdauer größere Verluste durch Atmung und Wurzelbildung bedingt als für die Herstellung heller Malze.

Durch zweckmäßigere Behandlungsmethoden ist es nun gelungen, die Verluste durch Atmung sowohl wie durch Wurzelbildung mehr und mehr einzuschränken. Von wesentlicher Bedeutung waren dabei der Übergang von der ununterbrochenen Weiche zu der periodischen, mit Lüftung verbundenen Weiche, weitgehende Beseitigung der auf der Spelze sitzenden Pilze, welche sich an den Atmungsverlusten in erheblichem Umfange beteiligen können, die Wäsche mit mechanischen und chemischen Mitteln, die Kaltführung des Keimgutes, weitgehende Verminderung der Widderung der Haufen, anderseits weitgehende Ein-

schränkung der Belüftung in der pneumatischen Mälzerei und schließlich Stauung von Kohlensäure im Keimhaufen. Waren früher, wie sich aus Feststellungen um das Jahr 1900[1]) ersehen läßt, Verluste von 15% und darüber (berechnet auf 100 Teile Gerstentrockensubstanz) für dunkle Malze nichts außergewöhnliches, so müssen heute solche als Zustände ungewöhnlicher Art, die in keiner Weise mehr zu rechtfertigen sind, bezeichnet werden.

Die Reduzierung des Schwandes auf 10%, wie es bei Anwendung der Kaltmälzerei (Haufenführung 10—15° C) möglich gemacht wurde, galt damals noch als ein Experiment, welches in der Praxis erst seine Lebensfähigkeit erweisen mußte. Im Mittel konnte mit einem Schwand von 13,5—14%[2]) für dunkle Malze gerechnet werden. Bei hellen Malzen kam man damals schon mit einem Durchschnittsschwand von 10,5 bis 11% aus.

Die Verteilung der Verluste auf Veratmung und Wurzelkeimbildung ergibt stets einen größeren Anteil zu Lasten der Veratmung, und zwar derart, daß Veratmung zu Keimbildung sich bei normalen Verhältnissen etwa wie 3 : 2[3]) stellt. Während die Veratmung ausschließlich auf Kosten der Stärke erfolgt, sind an der Wurzelkeimbildung mit zwei Drittel Substanz Stärke bzw. die aus der Stärke gebildeten Zucker beteiligt.

Die Stärke des Endosperms liefert aber auch für die Bildung des Blattkeims, zu dessen Erzeugung etwa 3—3,5% der Gerstentrockensubstanz verbraucht werden, den Hauptbestandteil. Legt man z. B. einen Atmungsverlust von 7%, ein Wurzelkeimgebilde von 4% und einen Zuckergehalt von 8% im gesamten Korn zugrunde, und weiterhin, daß an der Wurzelbildung die Stärke bzw. die Zucker mit zwei Drittel der Masse beteiligt sind, so ergibt sich, daß etwa 15% der Gerstentrockensubstanz in Form von Stärke bzw. 24% der Stärke des Endosperms dem Abbau einschließlich der Vergasung und dem Abtransport unterliegen[4]).

---

[1]) Luff, Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1900 Nr. 26/27.

[2]) Bleisch, desgl., 1900 Nr. 32/33.

[3]) Das Verhältnis kann indes weitgehend schwanken und sich zwischen den Grenzen 10 : 6 bis 10 : 8 bewegen, je nachdem, ob mehr oder weniger veratmet wird, da die Verschiebung des Verhältnisses mehr durch den Faktor Veratmung als durch den Faktor Keimbildung hervorgerufen wird. Die Atmungsverluste können viel weitgehenderen Schwankungen unterliegen als die Keimungsverluste, sofern es sich eben nur um die Herstellung von Braumalz, nicht aber von Brennmalz handelt, und dementsprechende Behandlung der Gerste bei der Grünmalzbereitung erfolgt.

[4]) Im Mittel enthält das Grünmalz auf Trockensubstanz berechnet 8% Zucker, bzw. entfallen auf 100 Teile Gerstentrockensubstanz bei einem Schwand von 11% $= \frac{8 \cdot 100}{0{,}89} = 7{,}1$ Teile Zucker. Im Malz ist an vorgebildetem, in der Gerste schon vorhandenen Zucker 1% enthalten, so daß 6,1 Teile auf Neubildung entfallen. Entstanden sind diese aus 6,1 . 0,95 = 5,8 Teilen Stärke. Am Aufbau der Wurzeln sind 2,7 Teile Stärke beteiligt. Veratmet sind 7 Teile. Im Korn,

Zakład Przemysłu Fermentacyjnego
Wyższej Szkoły Ekonom. w Łodzi, Nowotki

Da Atmungsverluste, Zuckergehalt und Substanzverbrauch für Wurzelkeime teils niedriger, teils höher als die angegebenen Zahlenwerte sind, so kann der Anteil an Stärke, welcher der Abwanderung unterliegt, teils unter 24% herunter, teils über 24% um mehrere Prozent hinausgehen.

Die Verluste, welche während der Keimung entstehen, lassen sich unter möglichster Vermeidung von Nachteilen für das Malz noch um ein erhebliches Maß einschränken. Ist die Anwendung kalter Temperaturen für das keimende Korn unter allen Verhältnissen anwendbar, und damit eine Kürzung der Verluste unschwer zu erreichen, so läßt es die Rücksichtnahme auf das jeweils herzustellende Malz nicht ohne weiteres zu, die Weichzeit bzw. den Weichgrad, welcher ebenfalls ein erheblicher Faktor bei der Entstehung des Schwandes bildet, entsprechend einzuschränken. Angängig ist eine solche Einschränkung eher bei hellen Malzen als bei dunklen. Angängig ist auch die Beschränkung der Widderung und der damit verbundenen Belüftung, und anwendbar wird die Kohlensäurestauung, welcher Art Malze auch hergestellt werden sollen; und damit sind dem Mälzer Mittel in die Hand gegeben, deren er sich mit dem Erfolg bedienen kann, daß eine Herabminderung des Schwandes um fast 2—3% erreichbar wird.

e. Die Wandlung der Stärke im Sudhaus.

Der Abbau der Stärke, der während der Malzbereitung bis zu 24% des ursprünglichen Gehaltes beträgt, setzt sich im Sudhaus bei der Gewinnung der Würze mit dem Ziel der restlosen Überführung in Maltose und Dextrin fort. Neben der völligen Erschöpfung des Stärkevorrates und Umwandlung in die löslichen letzten Stufen des Abbaus ist es weiterhin das Ziel, durch bestimmte Maßnahmen den Abbau in bestimmte Richtungen zu leiten, um ein gewolltes Verhältnis zwischen Dextrin und Maltose zu erreichen. Die geeigneten Helfer dabei sind die Diastase in ihrem Kraftverhältnis, der Grad der Lösung und der Zerkleinerung des Malzes, die Einschaltung der Kochung in den Maischvorgang, die Zeitdauer und Temperaturen des Maischens, die Reaktion der Maische, das Vorhandensein bzw. Fehlen von Schutzstoffen.

1. Da helle Malze im allgemeinen einen höheren Gehalt an Diastase besitzen als dunkle, so vollzieht sich auch der Stärkeabbau bei ersteren

---

einschließlich Blattkeim, sind 6,1 Teile Zucker aus 5,8 Teilen Stärke gebildet. Im Ganzen sind somit 2,7 + 7,0 + 5,8 = 15,5 Teile Stärke der Umwandlung unterworfen worden; vom Stärkegehalt des Kornes somit 24,2%. Das ist ein Viertel des gesamten Stärkegehaltes, welcher durch den Keimungsprozeß in Bewegung gesetzt, in Zucker umgewandelt, und nun teils zum Aufbau der Keime verwendet, teils veratmet worden ist.

schneller. Nicht nur ist der Verlauf der Umwandlung in die Endprodukte schneller beendet, sondern es ist auch der Gehalt der Würze an Maltose ein höherer.

2. Bei Malzen mit besserer Lösung sind die Wände der die Stärkekörner umschließenden Zellen weitgehender angegriffen, aber auch mehr Zellen und namentlich die der Spitze des Kornes naheliegenden für den Angriff der Diastase zugänglicher gemacht. Weitgehendere Zerkleinerung des Malzes bietet mehr Angriffsstellen für die Diastase als grobes Schrot.

3. Die Kochung von Teilen der Maische führt zur Erweichung bzw. Verkleisterung noch nicht angegriffener Stärkekörner, und damit zur leichteren Angreifbarkeit derselben, was besonders erwünscht ist, wenn sie in Form harter Grieße vorhanden sind. Durch die mit dieser günstigen Wirkung verbundenen Zerstörung von Diastase wird indes der Vorteil der Kochung nicht aufgehoben, da Diastase genug im ungekochten Teil zurückgehalten werden kann.

4. a) Ginge das Ziel dahin, den überhaupt höchsten Gehalt an Maltose zu erzeugen, so müßte die Temperatur für die Einwirkung der Diastase stets unterhalb 60° C gehalten werden. Optimal liegt sie nach Lintner bei 50—55° C. Dasselbe günstige Verhältnis zwischen Maltose und Dextrin kann sich aber auch bilden, wenn die Reaktionstemperatur außerhalb und selbst unterhalb dieses Temperaturgebietes liegt, und selbst weniger als 40° C beträgt. Unterschiedlich ist dann nur dabei die Zeitdauer des Reaktionsverlaufs, die sich um so länger ausdehnt, je mehr sich die Temperatur senkt. Liegt die Stärke in Form verkleisterter Stärke vor, so vollzieht sich der Abbau in wesentlich kürzerer Zeit, als wenn die Stärke sich noch in rohem Zustande befindet.

Der höchste Gehalt an Maltose, der unter diesen Verhältnissen erreicht wird, stellt sich im Vergleich zu Dextrin wie 80—82 : 20—18. Wollte man dieses als Ziel bei der Würzegewinnung ansehen, so müßte die Maischzeit auf eine im Verhältnis zu den allgemeinen üblichen Maischzeiten ungewöhnlich lange Zeit ausgedehnt werden. Arbeiten von W. Schultze[1]) aus dem Jahre 1878 lassen diese Zusammenhänge zwischen Maltosebildung, Zeit und Temperatur deutlich erkennen.

In diesen Arbeiten ist auch die Begründung für die Wahl der Verzuckerungstemperatur bei dem konventionellen Laboratoriums-Maischverfahren gegeben. W. Schultze wählte als Maischtemperatur die Temperaturen zwischen 70 und 60° C. Er fand, daß die Stärke am schnellsten bei 70° C verschwand, und um so langsamer abgebaut wurde, je mehr sich die Temperaturen nach unten bewegten. Während bei den von ihm gewählten Malzen zur Verzuckerung bei 70° C 10—20 Minuten genügten,

[1]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1878, S. 450.

waren bei 65° C $2^1/_2$—$5^1/_2$ Stunden, bei 63° C 6—$11^1/_2$ Stunden, bei 60° C 11—$18^1/_2$ Stunden erforderlich, bis sämtliche Stärke auf Grund der Jodprobe umgewandelt worden war. Wurden Maischtemperaturen oberhalb 70° C und zwar bis 75° C gewählt, so stellte sich beim Erkalten der filtrierten Würze eine Opaleszens ein, welche bei 72,5° C schon erheblich war. Aus diesem Grunde plädierte er für die Wahl von 70° C als Abmaischtemperatur bei der Malzanalyse. Gleichzeitig wehrte er sich allerdings gegen die Festsetzung einer 1stündigen Innehaltung der Abmaischtemperatur bei der Verzuckerung mit dem Hinweis auf seine Untersuchungen, wonach zur völligen Umwandlung der Stärke in einem normalen Malz 20 Minuten genügten, und mit dem weiteren Hinweis auf die von Metz schon im Jahre 1871 gemachten Feststellungen, wonach bei einem ½stündigen Maischen bei 70—75° C ebensoviel Extrakt erhalten wurde, wie bei einer Maischzeit von 2 Stunden. In der Folgezeit hat man sich aber doch auf die 1stündige Abmaischzeit bei der Malzanalyse geeinigt, welche auch von Reischauer[1]) schon befürwortet worden war.

Bezüglich des Verhältnisses von Maltose zu Dextrin ergaben die Schultzeschen Untersuchungen, daß, wenn bis zum völligen Verschwinden der Stärke gemaischt wurde, der höchste Gehalt an Maltose sich bei 60° C bildete, und sich mit der Steigerung bis zu 72,5° C mehr und mehr senkte. Die von ihm gefundenen Zahlen bewegten sich

bei 60° C beim Maischen	zwischen 74,9 und 77,3%	Maltose,
bei 63° C „ „	zwischen 70,0 und 72,5%	„
bei 65° C „ „	zwischen 64,9 und 67,4%	„
bei 65° C (½ Stunde)		
darauf ½ Stunde bei 70° C	zwischen 60,0 und 62,3%	„
bei 72,5° C	zwischen 54,9 und 57,8%	„
	in 100 Teilen Extrakt.	

Die zur Verzuckerung benötigte Zeit betrug dabei

$18^1/_2$ Stunden	bei	60° C
$11^1/_2$ „	„	63° C
$5^1/_2$ „	„	65° C
20 Minuten	„	72,5° C

Das mit dem Maischen verbundene Ziel geht nun aber nach anderer Richtung, und zwar dahin, angemessene Mengen von Dextrin, welches der Vergärung nicht unterliegt, zur Erhöhung des Nährwertes des Bieres zu schaffen, und zudem vorzusorgen, daß der Eiweißabbau mit Rücksicht auf die Schaumhaltigkeit des Bieres im möglichst günstigen Sinne geregelt wird. Die höheren Temperaturen beschleunigen einesteils die Umwandlung der Stärke, reduzieren aber anderenteils den Maltose-

[1]) Bayrischer Bierbrauer 11 (1876), S. 300.

gehalt, und erhöhen dafür den Dextringehalt. Rücksichtnahme auf die Qualität des Bieres ist dann ausschlaggebend für die Wahl der Verzuckerungstemperatur, um ein gewolltes Verhältnis zwischen Maltose und Dextrin zu schaffen.

b) Die Zuckerbildung ist, abgesehen von der Temperatur, bei der die Diastase einwirkt, auch ein Produkt der Zeit. O'Sullivans[1]) Untersuchungen, bei denen 100 g verkleisterte Stärke 5—10 Minuten mit einem Malzauszug bei verschiedenen Temperaturen behandelt worden waren und sich ergeben hatte, daß

unter 63° C = 70 g Maltose
zwischen 64—68° C = 35 g Maltose
zwischen 68—75° C = 17 g Maltose

gebildet wurden, lehrten schon, wie bedeutungsvoll die Zusammenwirkung dieser beiden Faktoren sein kann.

In der Praxis ist diese kombinierte Wirkung nicht von einander zu trennen. Fällt die Kurve der Maltosebildung, welche bei der Steigerung der Temperatur von 40 bis 60° C in gleicher Höhe verläuft, mit Überschreitung von 60° C anfänglich schwächer, dann stärker, und erreicht bei 72° C schon einen derartigen Tiefstand, daß sich das Verhältnis von Maltose zu Dextrin fast wie 50 : 50 stellt, so bewegt sich die Zeitkurve des Stärkeabbaus ununterbrochen in ansteigender Richtung. Die Steilheit nimmt mehr und mehr zu, und erreicht um 72° C den Höhepunkt.

Obgleich die günstigeren Temperaturen für die Maltosebildung bis zu 60° C aufwärts liegen, wird in der Praxis die Innehaltung von Temperaturgraden innerhalb dieses Temperaturgebietes nicht zu einer so starken Maltosebildung führen, als die Innehaltung von Temperaturen oberhalb 60° C, da mit Rücksicht auf die Einengung des Eiweißabbaus auch die Zeit für die Wirkung der Diastase eingeengt werden muß. Oberhalb des Temperaturgebietes um 60° C wird zwar schon eine Schwächung der Diastase hervorgerufen, die Wirkungskraft ist indes noch derartig stark, daß in Verbindung mit schnellerem Abbau in begrenzter Zeit, wie sie eben durch das Maischverfahren bedingt ist, doch noch mehr Maltose erzeugt wird. Diese Verhältnisse bedingen es, daß die günstigsten Temperaturen für die Bildung von Maltose, d. h. für die Bildung höchster Maltosemengen, bei den für die Gewinnung von Bierwürze in Frage kommenden Arbeitsmethoden innerhalb eines Temperaturgebietes zwischen 60 und 68° C, im engeren Sinne zwischen 62 und 65° C liegen. Werden hier die sog. Verzuckerungszeiten gehalten, oder die Maischen bestimmte Zeiten belassen, so ist damit am wirksamsten die Bildung größerer Mengen Maltose vorbereitet. Ein Hinausgehen über dieses Temperaturgebiet nach

[1]) Schultze, Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1878, S. 451.

oben führt zwar zu schnellerer Verzuckerung, aber zu schwächerer Maltosebildung, bis sich eine weitere Steigerung durch zu starke Schwächung der Diastase von selbst verbietet.

Aber auch ein Heruntergehen unter das Temperaturgebiet von 60 bis 68° C bringt eine Verminderung der Maltosebildung mit sich. Und wenn auch an der Tatsache nicht vorbeizugehen ist, daß das Optimaltemperaturgebiet für die Verzuckerung von Stärke bei 50—55° C liegt, so ist zu bedenken, daß das nur auf verkleisterte Stärke zutrifft, für die Praxis des Maischens aber keine Geltung hat, da es sich hier um Stärke handelt, welche erst verflüssigt werden muß, für die Verflüssigung und Verzuckerung aber nur begrenzte Zeit zur Verfügung steht, so daß durch die Diastase nur ein teilweiser Stärkeabbau erfolgen kann.

c) Die Optimalwirkung der Diastase wird erreicht, wenn die Reaktionsflüssigkeit ein ph von 4,5—4,3 besitzt. Beim Maischen ist indes, so günstig eventuelle Verhältnisse auch liegen mögen, dieses Optimalgebiet nie zu erreichen. Wohl liegt das ph stets im sauren Gebiet. Denn das Malz schon enthält neben freien organischen Säuren organischsaure Salze, neben sekundären Alkaliphosphaten in höherem Maße primäre Alkali- und Erdalkaliphosphate, und von diesen um so mehr, je länger das Malz gewachsen, bez. je besser es gelöst ist. Die Säurebildung setzt sich beim Maischen fort, so daß in Folge davon die Würzen nicht anders als saurer Natur sein können. Durch Hinzutreten von Wassersalzen und Umsetzungen mit den Würzesalzen werden dann aber Verhältnisse geschaffen, welche die Reaktion der Maische wieder beeinflussen und sie entweder nach der alkalischen oder der sauren Seite verschieben. Das auf diese Weise geschaffene ph-Gebiet bewegt sich etwa zwischen 5,9 und 5,1. Der Abbau der Stärke müßte sich nun in dem nach der unteren Grenze (5,1) reichenden Gebiet schneller als in dem oberen, der Grenze 5,9 nahen Gebiet vollziehen, sofern die anderen für die Diastasewirkung in Betracht kommenden Faktoren, wie Temperatur, diastatische Kraft usw. dieselben sind.

Was lehren aber die in der Literatur niedergelegten Untersuchungsergebnisse? Bekanntlich bewirken Karbonatwässer eine Verminderung, Sulfatwässer eine Erhöhung des ph. Überhaupt verschieben schwach hydrolytisch dissozierte Wassersalze das ph-Bereich nach dem Optimalgebiet der diastatischen Wirkung, alkalisch reagierende nach dem alkalischen Gebiet. Man sollte also annehmen, daß bei Verarbeitung von Karbonatwässern, und namentlich solcher mit einem hohen Karbonatgehalt, weniger Maltose gebildet wird, als bei Verwendung von destilliertem Wasser und Sulfatwässern.

d) Über Beziehungen zwischen Wassersalzen und Maltosebildung liegen schon aus früheren Jahren Untersuchungsergebnisse, unter anderen von Moritz und Morris, und Lott vor. Während erstere, welche mit Chlornatrium, Chlorkalzium, Gips

und Soda arbeiteten, nur bei Soda einen schädigenden Einfluß feststellten, bei den übrigen eine Beeinflussung aber nicht fanden, stellte Lott bei Natriumchlorid einen höheren, und bei Kalziumchlorid einen niedrigeren Maltosegehalt fest.

Windisch und Boden[1]) bedienten sich eines künstlich hergestellten, fast gesättigten Gipswassers mit 220 g Gips im Hektoliter. Sie fanden, daß das Gipswasser weniger Maltose lieferte. In der nach dem Laboratoriumsmaischverfahren hergestellten Würze betrug der Mindergehalt beim hellen Malz 1,2% und beim dunklen Malz 3,0%, bezogen auf 100 Teile des Maltosegehaltes der mit destilliertem Wasser hergestellten Würze.

Wurden Malze aber in einem Falle nur bei 67,5° C, in einem anderen nur bei 70° C und in einem dritten Falle nur bei 72,5° C gemaischt, so ergaben sich erheblich größere Unterschiede.

Der Mindergehalt betrug gemäß nebenstehender Tabelle 5—9,5%, gemessen an 100 Teilen Maltose der mit destilliertem Wasser hergestellten Würzen.

Gemaischt bei	helles Malz	dunkles Malz
67,5° C	—7,5%	—5%
70,0° C	—	—9%
72,5° C	—	—9,5%

Der nachteilige Einfluß des Gipses auf dieDiastase machte sich somit erst in erheblicherem Umfang bemerkbar, wenn die Diastase überhaupt nicht erst Gelegenheit hatte, bei niedrigen Maischtemperaturen zu wirken, sondern sofort bei hohen Temperaturen zu arbeiten gezwungen ist, was in der Praxis allerdings nicht vorkommt, so daß sie schon gleich der schwächenden Wirkung hoher Temperaturen anheimfällt. Überdies genießt sie beim Aufmaischen von niedren Temperaturen den Schutz der Stärke. Die für diese Versuche gewählten Verhältnisse bezüglich des Gipsgehaltes sind außerdem ganz ungewöhnlicher Art, und lassen ohne weiteres Rückschlüsse auf praktische Verhältnisse nicht zu, da selbst gipsreichste Wässer, wie sie durch die Burtoner Brauwässer dargestellt werden, höchstens 100 g Gips; die gipsreichsten Brauwässer Deutschlands höchstens 50 g Gips im Hektoliter enthalten. Aber auch Versuche von Pankrath[2]) fallen nach derselben Richtung aus. Dieser fand, daß bei dem von ihm verwendeten Sulfatwasser folgender Zusammensetzung:

	g im hl
Gesamtrückstand	134
Gips	64
Kohlensaurer Kalk	6
Kohlensaure Magnesia	7
Chlornatrium	48

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1904, S. 775.
[2]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1906, S. 680.

weniger Maltose gebildet wurde, als bei Verwendung von destilliertem Wasser. Der Mindergehalt schwankte zwischen 3,5 und 6,5% des Maltosegehaltes, welchen die mit destilliertem Wasser hergestellten Laboratoriumswürzen lieferten. Der niedrigere Wert ergab sich, gleichgültig, ob unsortiertes Schrot oder aussortiertes Schrot oder aussortiertes Mehl oder aussortierter Grieß zur Bereitung der Würze verwendet wurde,

Der Maltosegehalt der Sulfatwasserwürze war, bezogen auf 100 Teile Maltose der aus destilliertem Wasser erhaltenen Würze:

Malz	Unsortiertes Schrot	Aussortiertes Mehl	Aussortierter Grieß
Pilsener	—5%	—4%	—4,5%
Münchner	—3,5%	—6,5%	—5,5%

Im Unterschied zu diesen Ergebnissen vertreten nun wieder Thausing und Miskowsky[1]) die Auffassung, daß Gips im Brauwasser die Maltosebildung nicht nur nicht schädigt, sondern, und sogar in einem ziemlich erheblichem Umfange, fördert. Besonders letzterer ist es, welcher eine erhebliche Zunahme, wie aus nebenstehender Übersicht zu ersehen ist, bei Verwendung von gipshaltigem Wasser, selbst wenn der Gipsgehalt sehr hoch ist, feststellte.

Maltosegehalt bezogen auf 100 Teile Maltose der Würze gegenüber der mit destilliertem Wasser hergestellten Würze:

		Malz I	Malz II
Kalziumbikarbonat	(18 g)	—	— 1,6%
	(54 g)	— 0,6%	— 5,0%
Magnesiumbikarbonat	(21 g)	— 0,5%	— 0,7%
	(63 g)	— 1,0%	— 7,0%
Kalziumsulfat	(30 g)	+ 2,0%	+ 6,0%
	(90 g)	+ 2,0%	+ 6,2%

Gleich wie die Auffassungen über den Einfluß des Gipses widerspruchsvoll sind, gehen sie auch bezüglich der Bedeutung der Karbonate, abgesehen von Soda, deren schädigender Einfluß unbestritten ist, auseinander.

Während Pankraths Feststellungen zufolge, welche an einem Karbonatwasser von

Gesamtrückstand	47
Gips	2,5
Kohlensaurer Kalk.	34
Kohlensaure Magnesia	2
Kochsalz	4 g im hl

[1]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1911, S. 49.

gemacht wurden, ein Unterschied im Maltosegehalt zwischen einer Würze aus diesem Wasser und destilliertem Wasser nicht hervortrat, ergaben Untersuchungen von Miskowsky eine Senkung des Maltosegehaltes, welche mit steigendem Karbonatgehalt zunahm.

Der schädigende Einfluß trat noch stärker hervor, wenn nicht Kalziumbikarbonat, sondern Magnesiumbikarbonat in entsprechenden Mengen dem destillierten Wasser zugesetzt wurde. In sichtbarer Form zeigte sich das namentlich bei der Prüfung der Verzuckerung mittels Jodprobe.

Inwieweit diese durch die Literatur gehenden Widersprüche auf unterschiedlichen Beobachtungen bzw. Versuchsanstellungen beruhen, mag dahingestellt bleiben.

Sieht man von diesen widersprechenden Angaben überhaupt völlig ab, und versucht man sich statt dessen durch theoretische Erwägungen, wie auch auf Grund praktischer Erfahrungen, eine Erklärung über die Bedeutung des Gipses sowie des Karbonats zu verschaffen, so dürfte man ausreichende Gesichtspunkte finden, welche geeignet sind, zu einer eindeutigen Auffassung zu gelangen.

Alle Faktoren, welche eine günstigere Reaktion für die Maische schaffen, tragen zur Erhöhung der diastatischen Kraftbetätigung bei. Der Stärkeabbau wird beschleunigt. Mit der Beschleunigung tritt unter der Wirkung der stärkeren Kraft zugleich eine erhöhte Bildung von Maltose ein. Beide Vorgänge laufen zwar nebeneinander, aber keineswegs im gleichen Ausmaß. Eine schnellere Verzuckerung braucht keineswegs notwendigerweise die Bildung eines höheren Maltosegehaltes, eine langsamere Verzuckerung nicht die Bildung eines niedrigeren Maltosegehaltes in entsprechender Menge zur Folge zu haben.

Wässer, welche saure Salze enthalten, wie Kalziumsulfat, -nitrat, oder -chlorid, müßten einen höheren Gehalt an Maltose liefern als Wässer, welche Karbonate von Kalzium, Magnesium oder Natrium enthalten. Sie beschleunigen die Verzuckerung; die letzteren verlangsamen sie, und ganz besonders Magnesiumbikarbonat, noch mehr Natriumbikarbonat.

Mit diesen Erwägungen stimmen die reichen Erfahrungen der Praxis voll überein. Hingewiesen sei nur, um ein Beispiel anzuführen, auf das sehr gipsreiche Wasser von Dortmund, mit welchem die Dortmunder Brauereien ihre sehr zuckerreichen Würzen, und dementsprechend ihre sehr hoch vergorenen Biere herstellen, bzw. herstellten. In gleicher Weise ist die verzögernde Wirkung der Karbonate bekannt; aber mehr die Wirkung auf die Verzuckerungszeit als auf die Hemmung in der Maltosebildung, und dabei steht das Kalziumbikarbonat dem Magnesiumbikarbonat, bzw. Natriumbikarbonat erheblich nach. Es muß Kalziumbikarbonat indes schon in erheblichen Mengen vorhanden sein, wenn es Verzuckerungszeit wie Maltosebildung sichtbar und nennenswert

behindern soll, denn die praktische Erfahrung lehrt, daß bei Verwendung von Wässern, welche nur Kalziumbikarbonat und dieses in nicht übermäßigen Mengen enthalten, weder Verzögerungen bei der Verzuckerung noch Einschränkung bei der Maltosebildung beobachtet werden, daß sie vielmehr rasche und glatte Verzuckerung ergeben, und hochvergorene Biere liefern.

Will man versuchen, für die Widersprüche, welche sich durch die Literatur ziehen, eine Erklärung zu finden, so läßt sie sich vielleicht durch folgende Betrachtungen geben. Wenn bei Verwendung von Karbonatwasser eine schädigende Wirkung auf die Maltosebildung nicht eintritt, ist jedenfalls damit zu rechnen, daß der Diastasegehalt und der Gehalt an Schutzstoffen in der Maische groß genug ist, um die durch Ableitung nach der ungünstigen Reaktionsseite hervorgerufenen Hemmungen abzuschwächen bzw. aufzuheben; und wenn anderseits bei der Verwendung von Gipswasser eine Minderung in der Maltosebildung festgestellt ist, so wird anzunehmen sein, daß vielleicht wenig Schutzstoffe für die Diastase vorhanden waren, und von diesen zudem ein Teil durch den Gips zur Ausfällung gelangte, was namentlich für das sekundäre Kaliumphosphat zutrifft. Normalerweise dürften aber die Verhältnisse anders liegen, wie die Erfahrungen der Praxis besagen.

VI. Abbau der Stärke durch Amylase von Pilzen, Neutralsalze, Säuren.

Die Stärke wird auch durch Fermente von Aspergillus oryzae, Amylomyces, Mucor Delemar u. a. verzuckert. Des Aspergillus oryzae bedient man sich in Japan zur Bereitung von Bier aus Reis, während Amylomyces β und Mucor Delemar in Maisbrennereien Verwendung finden, um die Maisstärke zu verzuckern. Die Überlegenheit der Amylobrennereien gegenüber den gewöhnlichen Brennereien, welche sich der Malzdiastase zur Verzuckerung der Stärke bedienen, beruhte in einer weitgehenderen Bildung von Zucker und somit höheren Ausbeute an Alkohol. Da sich indes wesentliche Schwierigkeiten in der biologischen Reinhaltung ergaben, wurde das Verfahren mehr und mehr wieder fallen gelassen.

Durch eine kombinierte Wirkung von Pankreas-(α)amylase und Malzamylase (β)-Amylase wird die Stärke weitgehend in Glykose aufgespalten, während Maltose nicht gebildet wird. Dasselbe ist der Fall durch kombinierte Wirkung von Pankreasamylase (α)-Amylase, und Speichel-(β-)Amylase.

Ohne Mitwirkung eines maltose- bzw. amylobiosespaltenden Fermentes kann die Stärke durch Biolase, ein wahrscheinlich aus Bac. subtilis hergestelltes Ferment, ebenfalls in Glykose umgewandelt werden. Auch soll das Ferment des Saccharomyces Lud-

wigii, ohne daß dabei eine maltatische Wirkung mitspielt, die Maltose direkt in Glykose abbauen.

Die Biolase, welche sich in Wasser zu einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit löst, und als Lösung eine sehr große Haltbarkeit besitzt, ist sehr hitzebeständig. Bei 80° C verflüssigt sie Stärke in aller kürzester Zeit, und bei 90—95° C fast momentan, ohne daß gleichzeitig dabei eine Zuckerbildung erfolgt. Wird die Wirkungszeit bei Temperaturen von 80° C und darüber einige Zeit ausgedehnt, so entsteht in der Hauptsache Dextrin neben wenig Glukose. Wählt man als Reaktionstemperatur 70° C, so bildet sich aus der Stärke überwiegend Amylotriose neben geringeren Mengen Glykose, während bei 37° C hauptsächlich Glykose entsteht.

Die Hydrolyse der Stärke kann auch durch Neutralsalze oder durch das Salz-Aminosäure-Pepton-System erfolgen. (Biedermann, Haehn[1]). Das Normalsystem setzt sich zusammen aus 1. dem Salzgemisch m/10 KCl + m/10 NaCl + m/10 $CaCl_2$ zu gleichen Teilen; 2. dem Aminosäuregemisch m/10 Alanin + m/10 Leuzin zu gleichen Teilen; 3. der Peptonlösung (Pepton Witte) in 1%iger Lösung. Diese drei Lösungen sind zu gleichen Teilen zu mischen. Als Sicherung gegen Aufkommen von Infektionen dient ein Zusatz von Thymol bzw. Jodoform.

Zum Stärkeabbau ist auch ein System NaCl + KH_2PO_4 + Milchsäure geeignet (Petit).

Dem Abbau durch Salze widersteht allerdings in erheblichem Maße die natürliche Stärke, leichter hingegen ist der von löslicher Stärke. Im Unterschied zum Petitschen System, welches namentlich Amylopektin verflüssigt, erstreckt sich der Abbau durch die anderen Systeme mehr auf die Amylose als auf das Amylopektin.

Die Salzhydrolyse wird durch Luftsauerstoff wesentlich beschleunigt, während Kohlensäure, Wasserstoff und Leuchtgas die Hydrolyse verhindern.

Wird dem Normalsystem statt des Kalziumchlorides ein phosphorsaures Salz zugesetzt, so findet die wirksamste Hydrolyse nur bei neutraler Reaktion statt (ph 6,8—7,6), während bei saurer (ph 4,5—5,9) und bei alkalischer Reaktion der Abbau verhindert bzw. gehemmt wird.

Bei der Salzhydrolyse entsteht zum größten Teil nicht reduzierendes Dextrin, nur zum kleineren Teil Maltose.

Stärke wird durch Säuren in der Hitze quantitativ in Glukose aufgespalten. Schon nach Verlauf von $1\,^1/_2$ Stunden kann eine 2%ige Salzsäurelösung 75% Glukose erzeugen. Der Verlauf der Aufspaltung ist am Beginn schneller als später, namentlich am Ende. Die Aufspaltung wächst mit der Stärke der Säuren und mit der Temperatur bzw. dem

[1]) Haehn, Wochenschrift f. Brauerei 1926, Nr. 9/10 — Biedermann, Biochem. Zeitschrift 1923, 135, S. 282; 137, S. 35.

Druck. Die Mais- bzw. Kartoffelstärke dient unter Zuhilfenahme von Schwefelsäure, hohen Temperaturen und Druck als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Stärkezucker, welcher vielfach als Zumaischmaterial, namentlich zur Herstellung obergäriger, unter Umständen aber auch untergäriger Biere verwendet wird. (Siehe Kapitel: Stärkezucker.)

VII. Glykogen.

Eine besondere Art der Stärke stellt das Glykogen dar, welches in vielen Pilzarten (Champignon, Hefe usw.), in fast allen tierischen Zellen und vor allem in der Leber und in den Muskeln vorkommt. In der Hefe kann sich der Gehalt an Glykogen bis zu 30% und in der Leber bis zu 18% anhäufen. Das Glykogen stellt ein weißes amorphes Pulver ohne Kristallstruktur dar, löst sich in Wasser zu einer kolloidalen, weißen, opaleszierenden Flüssigkeit, färbt sich mit Jod braunrot und reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren wird es quantitativ in Glukose aufgespalten; von Laugen, selbst in konzentriertester Form, wird es nicht angegriffen. Es ist identisch mit dem Amylopektin. Glykogen entsteht aus den Zucker-Alkoholen, und läßt sich in der Leber nach reichlicher Zuckernahrung leicht anstauen. Der fermentative Abbau erfolgt durch amylolytische Fermente über das Dextrin zur Maltose. Das spezielle Ferment ist Glykogenase, welche sich im Speichel, Pankreas und besonders reichlich in der Leber und in der Hefe vorfindet. Glykogen ist durch Hefe nicht vergärbar. Die Bildung des Glykogens wird durch A. Ling und R. Nanjii auf die Polymerisierung des aus dem Hexosephosphat durch Hydrolyse entstandenen Zuckers innerhalb der Hefezelle zurückgeführt. Der Glykogengehalt der Hefe ist nach diesen Forschern im Hochstadium der Gärung am größten.

VIII. Inulin.

Der Stärke nahe steht das Inulin, ein Fruktose-Anhydrid, $(C_6H_{10}O_5)_2$ (Bergmann), welches sich als Reservematerial in vielen Pflanzen, namentlich bei den Kompositen vorfindet, wo es den wesentlichsten Bestandteil von Knollen und Rhizomen bildet. Besonders reich daran sind die Knollen von Topinambur und Dahlien, aus denen es auch meist gewonnen wird. Es besitzt kristallinische Struktur, ist in geringen Mengen in kaltem, erheblich in heißem Wasser zu einer klaren kolloidalen Flüssigkeit löslich und wird nach dem Erkalten der letzteren allmählich wieder ausgeschieden. Es ist von schwach süßem Geschmack. Mit Jod färbt es sich nicht und reduziert auch die Fehlingsche Lösung nicht. Es zeigt Linksdrehung und wird leicht, ausschließlich zu Fruktose, hydrolisiert. Die auf fermentativem Wege sich vollziehende Hydrolisierung bewirkt das Enzym Inulase, welches auch

rückwärts wieder aus der Fruktose das Inulin aufbaut. Beim fermentativen Abbau entstehen als Zwischenstufe Depolimerisationsprodukte, die sogenannten Inulide, welche mit den beim Stärkeabbau gebildeten Dextrinen vergleichbar sind. Den Abbau des Inulins bewirken auch gewisse Arten von Aspergillus und Penicillium.

D. Zellulose.

Die Zellulose, welche im Unterschied zu der früheren Auffassung, nach der 8 Moleküle Glukose kettenartig aneinander gebunden sind, nach neueren Feststellungen (Heß, Pringsheim) strukturell als ein einfaches Glukose-Anhydrid: $C_6H_{10}O_5$ anzusehen ist, bildet einen Hauptbestandteil der Gerüstsubstanz, namentlich der Gerstenspelze, an deren Aufbau sie etwa zu einem Drittel beteiligt ist.

Sie kommt in ihren natürlichen Fundstätten in kristallinischer Form vor. In reinster Form findet sich die Zellulose in der Baumwolle. In großen Mengen ist sie in anderen Gespinstfasern, welche namentlich aus Hanfsorten gewonnen werden, vorhanden, und wird daraus durch den Verrottungsprozeß unter der Mitwirkung von Bakterien herausgelöst, womit aber noch keine Reindarstellung verbunden ist. Sie bildet auch den Hauptbestandteil des Holzes, aus dem man sie für die Zwecke der Papierfabrikation und für die Herstellung von Kunstseide unter Anwendung von 4—6 Atm. Druck, und Temperaturen von 140—160° C vermittels Kalziumsulfit oder auch von Ätznatron, durch welche die hemizelluloseartigen Begleitstoffe gelöst werden, gewinnt.

In allen organischen und in den allermeisten anorganischen Lösungsmitteln ist die Zellulose unlöslich. Eine Lösung erfolgt indes bei Anwendung von Kupferoxydammoniak und Kupferäthylendiamin-Hydroxyd. Dieses Verfahrens bedient man sich bei der Herstellung von Kunstseide, wonach die filtrierte Zelluloselösung durch feine Düsen gepreßt und mit Säuren bzw. Alkalien versetzt wird; dabei fällt die Zellulose in Fadenform aus.

Mit Säuren behandelte Zellulose (Hydrozellulose) wird leicht brüchig, mit Alkalien behandelte (Hydratzellulose) ist dagegen geschmeidig und glänzend; mit Salpetersäure und Wasserstoffsuperoxyd behandelte liefert die sogenannte Oxyzellulose.

Die Zellulose bildet mit Säuren Ester, welche verschiedenste Verwendung zu technischen Zwecken finden.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure entstehen Nitrozellulosen, welche in ihren verschiedenen Formen große Bedeutung als Sprengmittel besitzen.

Mit Essigsäure entstehen die verschiedensten Stufen von Azetylzellulose, welche zur Herstellung von Kunstseide, Film usw. Verwendung

finden. Erwähnenswert ist noch der Xanthogensäureester, aus der die Stapelfaser hergestellt wird. (Viskoseseide).

Der Bedeutung als Gerüststoff entspricht es, daß sie durch chemische Mittel schwer, durch die bekannten tierischen und pflanzlichen Fermente nicht in Lösung gebracht werden kann. So wirken selbst starke Mineralsäuren, wie Salz- und Schwefelsäure, sogar beim Kochen, nur langsam ein. Eine Aufschließung gelingt erst bei Steigerung über Kochtemperatur und Anwendung von Druck. Am günstigsten erweist sich ein Druck von 7 Atm. und eine Einwirkungszeit von 20 Minuten, wobei namentlich mit Rücksicht auf möglichste Einschränkung des durch den Prozeß gewonnenen Zuckers (Traubenzucker) auf schnelle Durchführung des Druckverfahrens bedacht genommen werden muß. Zur quantitativen Hydrolyse der Zellulose in Zucker eignet sich am besten eine Salzsäure von 40—42%, und eine Schwefelsäure von etwa 70%, welche nach Verlauf einer Wirkungszeit von etwa 24 Stunden in der Kälte fast die ganze Zellulose abbaut.

Die Zellulose ist durch gewisse Bakterien und Schimmelpilze abbaubar. Für den Abbau ist neutrale bzw. schwach alkalische Reaktion erforderlich. Als Bakterien dieser Art kommen in Frage gewisse aerobe Arten, dann solche, welche gleichzeitig die Fähigkeit haben, den Salpeter zu denitrifizieren, sodann solche, welche imstande sind, die Zellulose in Kohlensäure, Fettsäuren (hauptsächlich Buttersäure) und Methan zu spalten [1]). Wird das aus Teich- bzw. Grabenmoder entnommene Impfmaterial 10 Minuten auf 80° C erhitzt, so werden die die Methangärung (Sumpfgärung) hervorrufenden Bakterienarten vernichtet, solche aber lebensfähig erhalten, welche neben Kohlensäure und Fettsäuren noch Wasserstoff erzeugen. Zu energischem Abbau sind ganz besonders thermophile Bakterien imstande, die man aus Pferde- und Kuhmist durch Anhäufung in geeigneten Nährlösungen bei 55—60° C gewinnt. Auch sie spalten die Zellulose hauptsächlich in Kohlensäure und Fettsäuren, sowie in Methan bzw. Wasserstoff. Bei allen diesen Aufspaltungen durch Bakterien bilden sich noch in kleinen Mengen Ameisen-, Essig- und Propionsäure.

Von den Schimmelpilzen sind es namentlich die unter die Gruppe des Holzschwamms gehörigen Arten, welche die Zellulose abbauen.

Bei der Spaltung der Zellulose durch Mikroorganismen sind fermentative Kräfte wirksam. Man hat das hierfür in Frage kommende Ferment als Zellulase bezeichnet, dessen Optimum-Temperatur bei 46° C liegt, und dessen Wirksamkeit selbst bei Temperaturen nahe an 70° C noch nicht erlischt. Die bei der Gärung als Endprodukte festgestellten Stoffe (Wasserstoff, Methan, Kohlensäure, Fettsäuren usw.)

---

[1]) Nach Omelianski, Lafar, Handbuch der techn. Mykologie, Bd. III, S. 245: 44% Kohlensäure, 6% Methan, 50% Fettsäuren.

sind indes nicht die direkten Spaltstücke der Zellulose, sondern die Schlußstücke von Aufspaltungsvorgängen, welche zuvor zur Bildung von Zellobiose und deren Übergang zu Traubenzucker führen.

Die Zellulose findet sich im Gerüst der Pflanzen stets vergesellschaftet mit Hemizellulose und dem Lignin.

Die Verdauung der Rohfaser im tierischen Organismus hängt allein von der Spaltkraft gewisser Bakterien ab, welche sich namentlich im Darm aufhalten. Bei den Wiederkäuern kommt hinzu, daß sie im Pansen ein besonderes Organ für die Aufspaltung der Zellulose besitzen. Die Verdaulichkeit rohfaserreicher Futtermittel, wie Stroh, läßt sich, wie die schweren Zeiten im Krieg gelehrt haben, durch Aufschließverfahren vermittels Alkalien, welche die Kieselsäure beseitigen, und die Inkrustationssubstanz lockern, erhöhen.

Da die Zellulose durch Enzyme des Malzes nicht angegriffen wird, und somit bei der Würzegewinnung nicht in Lösung geht, sondern in den Trebern verbleibt, kommt ihr irgendeine Bedeutung für Bier und und Hefe nicht zu; wohl aber ist sie von größtem Wert als Filtermaterial bei der Trennung der Würze von den Trebern.

E. Hemizellulose, Lignin und Pektin.

Die Hemizellulosen sind teils Gerüstsubstanzen, teils Reservesubstanzen. Gegenüber Säuren sind sie weniger widerstandsfähig wie Zellulose, und werden darum leicht gelöst. In Wasser sind sie fast immer unlöslich. Im Samen kommen sie meist als Reservesubstanz vor, und werden bei der Keimung durch Fermente gelöst. Sie bauen sich teils aus Hexosen, teils aus Pentosen auf. Die aus Hexosen gebildeten nennt man Hexosane; zu ihnen gehören Mannane, Galaktane und Dextrane. Zu den aus Pentosen aufgebauten Pentosanen zählen Araban (aus Arabinose) und Xylan (aus Xylose).

Mannan wie das entsprechende Enzym Mannanase finden sich unter anderen in Palmen und in der Hefe, und stellen ein weißes Pulver dar. Aus dem Mannan der Zellwände der Hefe entsteht durch den Abbau Hefegummi (Mannose und Glukose). Das zu den Hexosanen zählende Galaktan, welches in vielen Samen, z. B. bei Bohnen, Luzernen, vorkommt, ist als Reservematerial hauptsächlich in dem Lupinensamen vertreten. Auch bildet es den wesentlichsten Teil des Gallertstoffes von in Ostasien vorkommenden Algen, aus dem der Agar-Agar hergestellt wird.

1. Die Pentosane, welche unter den Hemizellulosen vorherrschen, kommen hauptsächlich in Stroh, Holz und Spelzen vor, wo sie mit Zellulose und Lignin vergesellschaftet sind. Mit verdünnten Säuren werden sie zu Pentosen hydrolisiert. Bei gleichzeitiger Anwendung von Druck und hohen Temperaturen bildet sich Furfurol. Als Furfurol gehen sie bei

der Destillation des Holzes mit starker Salzsäure in das Destillat über. Aus Stroh läßt sich Xylan durch Kochen mit 6%iger Natronlauge herauslösen. Araban bildet auch einen Bestandteil der Pektinstoffe.

Im Mais stellte man einen Pentosangehalt von 7% fest [1]).

In der Gerste finden sich Pentosane in erheblichen Mengen (8—12%). Sie sind zum größten Teil in den Spelzen (annähernd 40%) [2]) angehäuft, und dienen hier hauptsächlich als Gerüstsubstanzen. Im Embryo und im Endosperm sind sie in wesentlich geringeren Mengen vertreten (8—9%), und haben hier mehr die Funktion als Reservesubstanz, welche durch Fermente hydrolisiert, zur Ernährung der Pflanze dienen [3]).

Die als Zytasen zu bezeichnenden Fermente vermögen gleich wie auch die Säuren, die verschiedenen Hemizellulosen, leicht aufzuspalten. Ein derartiger Aufspaltungsvorgang spielt sich auch bei der Malzbereitung ab, wo die aus Hemizellulose bestehenden Wände der Stärkezellen durch die Zytase aufgelöst werden. Für die Spaltwirkung ist schwach saure Reaktion am günstigsten. Die Zellwände werden dabei nicht vollständig zerstört, es bleibt eine dextrinähnliche durchscheinende Membran zurück.

Zu den Hemizellulosen, die auch als Reservezellulosen bezeichnet werden, gehört auch das Lichenin. Es ist außerordentlich weit verbreitet im Pflanzen- und Tierreich, namentlich reich im Isländischen Moos vertreten und findet sich auch in den Halmfrüchten wie Gerste, Weizen u. a. Es wird durch heißes Wasser kolloidal gelöst, zeigt aber in der Lösung keine Jodreaktion, und wird von Natronlauge leicht angegriffen. Das mit Lichenin vergesellschaftete Isolichenin gibt mit Jod Blaufärbung und ist mit Amylose identisch.

Gespalten wird das Lichenin auf fermentativem Wege in Zellobiose durch die Lichenase (Zytase), die sich bei der Keimung bildet, und auch im Malz vorhanden ist. Die Lichenase ist nicht als ein einheitliches Enzym, sondern als eine Enzymmischung anzusehen, welche außer Lichenase noch Zellobiase und Gentiobiase enthält, und reichlich im Malz, wie im Malzextrakt, weniger reichlich in der Gerste, vertreten ist. Die drei Enzyme sind in dem Enzymgemisch ungefähr im gleichen Verhältnis vorhanden. Bei dem fermentativen Abbau der Reservezellulose durch das Enzymgemisch entsteht Glukose, während Lichenase allein nur bis zur Zellobiose abbaut. Am keimenden Maiskorn wurde gezeigt, daß der Gehalt an Lichenase im Embryo zunimmt, der Lichenasegehalt im Endosperm dagegen abnimmt.

Beim längeren Stehen einer Lichenaselösung aus Malz geht der

---

[1]) Verhulst, Peterson u. Fred, Journ. Agric. Res. 1923, 23, 655 aus Wochenschrift f. Brauerei 1923, S. 186.

[2]) Eigene Untersuchungen mit Kusenack.

[3]) Van Laer und Masschelein, Bull. Soc. Chim. Belg. 1923, 32, 402 aus Wochenschrift f. Brauerei 1924, S. 123.

Zellobiaseanteil verloren und die Fermentwirkung schwächt sich derart ab, daß der Abbau der Reservezellulose nur bis zur Zellobiose führt, welche als Baustein der Zellulose (nach Karrer) anzusehen ist.

Zellulose, welche durch tierische Fermente nicht abgebaut wird, kann, sofern sie mit Kupferoxydammoniak eine kurze Zeit behandelt worden ist, durch Lichenase quantitativ in Glukose aufgespalten werden, wozu sich besonders die, große Beständigkeit besitzende Lichenase aus Weinbergsschnecken, weniger die pflanzliche Lichenase eignet.

Die Lichenase ist das bekannte „Zytase" genannte Enzym, welches bei der Keimung die Auflösung des Endosperms herbeiführt. Die Lichenase ist gegen höhere Temperaturen sehr empfindlich und wird bei 60° C abgetötet. Im Darrmalz ist sie also meistens nicht mehr vorhanden.

Die mannane- und galaktanespaltenden Enzyme, welche als Mannanase und Galaktanase bezeichnet werden, sind auch bei der Keimung der Gerste festgestellt worden.

2. Das Lignin bildet die Inkrustationssubstanz, welche die Hemizellulosen umhüllt.

Aus dem Zellgerüst löst es sich durch Wechselbehandlung mit Chlor und Natronlauge. Es bildet etwa den fünften Teil der Spelzenmasse der Gerste.

Unter Lignin faßt man nicht einen einheitlichen Körper, sondern eine Körpergruppe zusammen, welche vielleicht ähnliche Molekülkomplexe bildet, wie die hochmolekularen Eiweißkörper. Nach neueren Untersuchungen ist als Lignin der von Chlordioxyd angreifbare Holzbestandteil anzusehen, welcher nach der Vorbehandlung mit Chlordioxyd in schwacher Natriumsulfitlösung löslich wird. Das derart dargestellte Lignin (die pflanzliche Skelettsubstanz) besteht aus 2 verschiedenen Bestandteilen (aus alkoholunlöslichen, pentosenhaltigen Polysacchariden und einem alkoholischen Anteil). Lignin wird, soweit bis jetzt bekannt, durch Mikroorganismen nicht zersetzt.

3. In der Gerste und dem Malz hat man auch Pektin nachgewiesen. Unter Pektinen werden Stoffe zusammengefaßt, welche in Wasser zu leimartigen Lösungen stark aufquellen, die vom Übergang aus heißer Lösung in den kalten Zustand gallert- bzw. geleeartig erstarren. Die Pektinstoffe sind hochmolekulare Kohlehydrate, welche den Hemizellulosen nahestehen. Sie sollen aus dem Urpektin, welches in kaltem Wasser unlöslich ist, und in Gemeinschaft mit Zellulose und Lignin einen Bestandteil des Zellgerüstes sowie dessen Inkrustationssubstanzen bildet, hervorgehen [1]). Sie finden sich somit auch in den Spelzen, bei deren Untersuchung in einem Fall 4,1% festgestellt worden sind [2]).

[1]) F. Ehrlich u. R. v. Sommerfeld, Biochem. Zeitschrift 1926, 168, S. 223.

[2]) Eigene Untersuchungen mit Kusenack.

Durch Behandlung mit heißem Wasser von mindestens 80° C wird das Urpektin, auch wohl Pektose genannt, hydrolisiert, und in das wasserlösliche Hydropektin übergeführt, welches ein Gemenge von Araban und Kalziummagnesiumsalz der Pektinsäure bildet. Die Pektinsäure wiederum setzt sich aus Galakturonsäure, Methylalkohol, Arabinose, Galaktose und Essigsäure zusammen. Aus der wäßrigen Lösung des Kalziummagnesiumsalzes läßt sich die Pektinsäure nach Ansäuern mit Salzsäure durch Alkohol ausfällen.

Die Pektinstoffe geben die grundlegenden Substanzen für die verschiedensten Fruchtgelees ab. Beachtlich ist indes dabei, daß die Gelierungsfähigkeit unter der Wirkung von Säuren und der Kochzeit durch Abbauvorgänge nachteilig verändert wird, indem namentlich schon die erste Stunde der Kochung die stärkste Einwirkung ausübt, wogegen anderseits diesem Abbau die Gegenwart von Zucker mehr oder minder weitgehend vorbeugt.

Infolge der Aufspaltbarkeit der Hemizellulosen durch entsprechende Enzyme bei der Malzbereitung, und Bildung von in Wasser löslichen Kohlehydraten, treten auch die Abbaustoffe in die Würze über, und gewinnen einen gewissen Einfluß auf Viskosität, Schaumhaltigkeit und die Entwicklung der Hefe.

In noch höherem Maße dürfte das für die Pektine zutreffen, welche durch ihre wesentlich stärkeren kolloidalen Eigenschaften die Zustandsbeschaffenheit von Würze und Bier sowie den Lebenszustand der Hefe bei der Gärung noch erheblich mehr beeinflussen können.

F. Gerbstoff und Bitterstoffe.

1. Gerbstoff.

Zu den ersten, welche sich mit Gersten-Gerbstoff beschäftigten, zählten Wilh. Holzner und M. Hayduck. Die von letzteren angestellten Versuche fielen aber negativ aus, insofern als ein Übergang des Gerbstoffes in die Würze verneint wurde.

H. Seyffert[1]) setzte dann die Untersuchungen fort. Vorversuche mit Würze ließen ihn von vornherein gleich zu der bestimmten Ansicht kommen, daß Gerbstoff vorhanden sein müsse, da eine Gerbstoffreaktion in dem koagulierten Eiweiß, welches durch Kochen von Infusionswürzen ausfiel, auftrat. Aus einem anderen Versuch, bei welchem von koaguliertem Eiweiß befreite Würze einmal mit einem wäßrigen Auszug von Malzspelzen, sodann mit einem Auszug aus Hopfen versetzt worden war, schloß er, daß der Gersten- bzw. Malzgerbstoff keine so stark eiweißfällende Kraft besitzt als der Hopfengerbstoff, was z. B. dadurch zum Ausdruck kam, daß Hopfengerbstofflösung nach Zusatz

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1904, S. 483.

zu ungekochter Infusionswürze sofort eine starke Trübung erzeugte, die beim Erhitzen auch sogleich koaguliert, der Malzgerbstoff dagegen erst nach längerem Kochen Koagulation hervorrief. Seyffert kommt auf Grund seiner Feststellungen zu der für die Praxis wichtigen Auffassung, daß zur Beseitigung des für das Bier keineswegs nützlichen, vielmehr schädlichen Gerstengerbstoffs die Würze erst ohne Hopfen einige Zeit zu kochen sei, um den Gerstengerbstoff an Eiweiß zu binden und in koagulabler Form zu fällen, und dann erst den Hopfen zuzusetzen, dessen Gerbstoff nunmehr die weitere Fällung von Eiweiß, das sonst nicht fällbar ist, hervorrufen und damit schädliche Wirkungen durch nachträgliches Ausfällen verhindern kann.

Von den beiden Gerbstoffmodifikationen untersuchte er zuerst den durch 75 %igen Methylalkohol gelösten, dem Hopfenphlobaphen analogen Gerbstoffbestandteil und stellte eine Reihe seiner Eigenschaften fest. So fand er, daß die alkoholische Lösung in Vorderwürze eine Trübung erzeugte, die beim Kochen hellbraun, grobflockig koagulierte, daß sie in Infusionswürze, aus welcher das koagulierte Eiweiß entfernt war, starke Trübung hervorrief, die beim Kochen sich löste, beim Abkühlen wieder auftrat, und daß sie mit Gerstenalbumin (Leukosin) starke Trübung erzeugte, welche beim Erhitzen sogleich koagulierte, mit einer wäßrigen Gerstenglobulinlösung (Edestin) einen Niederschlag hervorrief, der zum größten Teil in der Wärme in Lösung ging, bei der Abkühlung aber wieder ausgeschieden wurde.

In Fortsetzung seiner Arbeiten studierte Seyffert[1]) dann auch den im Wasser löslichen Gerbstoffanteil, bei dem er als charakteristisches Merkmal feststellte, daß eine konzentrierte Lösung von kohlensaurem Kalk in kohlensaurem Wasser einen starken Niederschlag in Form der gerbsauren Kalkverbindung hervorbrachte, was den Ausgangspunkt für die von Seyffert so eifrig propagierte Auffassung von der Notwendigkeit der Aufbereitung von Weichwasser für die Reinigung der Gerstenspelzen von herben, rauhen, bitteren Geschmacksstoffen bildete, und für die weitere Idee, daß auf diesem Wege eines der ausschlaggebendsten Mittel zu suchen sei, um den Typus eines echten Münchener Malzes zu erreichen, zu dessen Herstellung die Münchener Brauereien ausnahmslos Wässer mit hohem Gehalt an Kalk benutzten.

Weitere Untersuchungen stellt Reichard[2]) an, der unter anderen den Sitz des Gerbstoffs in der Gerste genauer zu erfassen suchte. Mit Zuhilfenahme von Färbemethoden wies er nach, wie Holzner vorher schon beobachtet hatte, daß die Samen- und Fruchthaut in erster Linie der Sitz des Gerbstoffes sei, daneben allerdings auch die Spelze, der Mehlkörper dagegen und Embryo frei davon seien. Er zeigt auch, daß

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1906, S. 545.
[2]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1904, S. 229 ff.

die Lösung des Gerbstoffs aus Frucht- und Samenhaut, in welche der aus dem Chlorophyll in den Querzellen der Fruchthaut sich bildende Gerbstoff bei der Reife des Kornes einwandert, leichter erfolgt als aus den verhärteten, mit Inkrusten gefüllten Zellen der Spelze, und zwar in dem Maße, je weitgehender eine Zerreißung der betreffenden Zellschichten stattgefunden hat. Reichard nimmt an, daß der Gerbstoff wahrscheinlich in Verbindung mit Eiweiß vorhanden ist, und durch die bei der Keimung entstehende Bildung von Alkohol der späteren Lösung mit Wasser leichter zugänglich gemacht wird.

Dem Gerbstoff kommt Bedeutung bezüglich des unterschiedlichen Grades der Durchlässigkeit der Testa für die im Wasser vorhandenen Salze beim Weichen zu. In den Fällen, in welchen die Gerbsäure bzw. die Gerbstoffeiweißverbindungen gelöst werden, wie durch Alkalien bzw. alkalisch reagierende Salze, sind diese imstande, in das Korninnere einzudringen. In Fällen indes, bei welchen eine Koagulation der Gerbstoffeiweißverbindungen stattfindet, und dadurch die Undurchlässigkeit der Testa verstärkt wird, ist dem Eindringen von Salzen in die Testa ein Riegel vorgeschoben. Damit erklärt sich der fördernde Einfluß von weichem Wasser, bzw. von schwach alkalisch gemachtem Wasser, bzw. Karbonatwasser,und anderseits der hemmende Einfluß von Sulfatwasser auf die Wasseraufnahme sowie auf Keimung und Lösung des Kornes.

Einer Stufenleiter gleich stellen sich die Gerbstofflösungen in Wasser, Würze und Bier dar, wie Reichard ausführt. Neben der Form der reinen Lösung kommen, durch Übergänge verbunden, emulgierte, aber noch keine Trübung veranlassende Formen, sodann in sehr feinen, mikroskopisch schon mehr oder weniger deutlich erkennbaren Teilchen auftretende Formen, und schließlich gröbere, als Körnchen oder feine Flocken erscheinende Formen vor. Leicht ausscheidbar sind die letzteren. Allmählich erst finden die Formen der mittleren Gruppen Gelegenheit zur Ausscheidung, wie sie z. B. durch Berührung mit den Umschließungen von Gär- und Lagergefäßen oder Flaschen oder durch größere, in der Flüssigkeit, sei es ruhend oder schwebend vorhandene, organische oder nichtorganische Körper gegeben werden, an denen sie haften bleiben. Sie sind es, welche bei und an der Bildung des Biersteins hauptsächlich beteiligt sind, sich aber auch nicht selten an der Oberfläche der Hefenzellen niederschlagen, was bei stärkerer Häufung infolge Porenverstopfung zur Verhinderung der Diffusion von Nährstoffen und Zucker durch die Zellmembran führen kann, unter Umständen allerdings verhindert wird, indem der von der Zelle erzeugte Alkohol wieder für eine Auflösung der Gerbstoffteilchen sorgt.

Der Hefe kann der Gerbstoff aber auch insofern noch nachteilig werden, als Beobachtungen Rosenstiehls[1]) zufolge durch Diffu-

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1903, S. 291.

sion desselben in das Innere der Zelle eine Lähmung der Lebensäußerungen stattfindet, die auch eine Erlahmung der Gärtätigkeit in sich schließt.

Der Kolloidcharakter der Gerbstoffeiweißverbindungen führt auch dazu, daß sich in abgezogenem klaren Bier Ausscheidungen bilden, sei es in Form eines Schleiers, oder gar Trübung, sei es nur in Form von Bodensätzen. Unterstützt werden diese Vorgänge durch sinkende Temperatur, bzw. durch Herabkühlung der Biertemperatur unter die Temperatur der Lagerkeller, in welchen das Bier nachgärt und reift. Eine bekannte Erfahrung ist es denn auch, daß sich Bier durch Frost trübt.

Geradezu gefürchtet sind die Gerbstoffverbindungen in den zu pasteurisierenden Bieren, da sie unter der Einwirkung der Hitze bei der Pasteurisation derart verändert werden, daß sie denaturieren, und nach kürzerer oder längerer Zeit zur Erzeugung von Trübungen oder Bodensätzen Veranlassung geben.

Die schädlichen Wirkungen des Gerbstoffs sind aber auch anderweitig für den Praktiker keine unbekannten Erscheinungen. Wenn Gerste mit eisenhaltigem Wasser, oder in schadhaften eisernen Weichstöcken geweicht wird, ist es unausbleiblich, daß durch Einwirkung von Eisen auf Gerbstoff bei der Gerste Färbungen entstehen, welche die Oberfläche der Gerstenspelze mit einem mißfarbigen, schmutzigen, auch beim Malz noch erkennbaren Farbton überziehen.

Wird die heiße Würze auf ein Kühlschiff ausgeschlagen, dessen Oberfläche nicht mit einer das Eisen deckenden Isolationsschicht versehen ist, kann sie sich schmutzig-stählern verfärben.

Auch Bier, welches mit ungeschützten, eisernen Buchsen in Berührung kommt, und Hefe, welche mit eisenhaltigem Wasser gewässert wird, erfährt die gleiche mißfarbige Beeinflussung durch Gerbstoff.

2. Bitterstoffe.

Neben dem Gerbstoff, welcher wie alle Gerbstoffe herbe, zusammenziehend wirkende Geschmackseigenschaften besitzt, finden sich in der Spelze noch Stoffe mit bitteren, den Hopfenbittersäuren ähnliche, aber wesentlich schwächer hervortretende Geschmackskörper. Seyffert war es wieder, welcher als einer der ersten den Blick auf diese Stoffgruppe lenkte, welche durch Alkohol extrahiert worden war. Er charakterisierte sie als Körper von sauren Eigenschaften, welche in Form von rotbraunem weichen Harz unangenehmen rauhen bitteren Geschmack besitzen, sich teilweise in Wasser lösen, größere Löslichkeit aber wieder in Karbonatwasser zeigen, und den Hopfenbittersäuren entsprechend gegen Bakterien und Schimmelpilze antiseptisch wirken.

Späterhin von Macheleidt[1]) wieder aufgenommene Untersuchungen suchen nochmals zu der Frage Stellung zu nehmen, ob und

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1923, S. 37.

inwieweit einzelne Bestandteile des Wassers auf Gerb- und Bitterstoffe der Gerstenspelze lösend einzuwirken vermögen. Sie bringen nur eine Bestätigung der Befunde von Seyffert und Reichard, daß Kalziumbikarbonat eine stärker lösende Wirkung als destilliertes Wasser ausübt, Kalkwasser eine noch stärkere und natronhaltiges Wasser eine noch darüber hinausgehende.

24 Stunden Weichzeit [1]).

Gerbstoff, ausgelaugt aus 300 g Gerste:

Destilliertes Wasser	0,050 g
Kalkwasser (gesättigte Lösung)	0,052 g
Natronhaltiges Wasser (1,86 g NaOH auf 1 Liter)	0,084 g

Bitterstoff, ausgelaugt aus 300 g Gerste:

Destilliertes Wasser	0,075 g
Kalziumbikarbonatwasser	0,094 g
Kalkwasser	0,103 g
Natronhaltiges Wasser	0,138 g

Obgleich die Spelzenstoffe gegenüber der überragenden Wirkung der Hopfenbitterstoffe wesentlich zurückstehen, sind sie trotzdem imstande, dem Bier einen besonderen Einschlag zu geben. Das lehren die Erfahrungen bei der Verwendung von dickspelzigen, harten Gersten, und besonders von Wintergersten, welche bekanntlich sehr spelzenreich sind. Aus solchen Gersten edle Biere von Charakter herzustellen, ist ein unmögliches Beginnen. Erst wenn sie einer angemessenen Behandlung in der Weiche zwecks Entziehung der rauh-bitteren Spelzenstoffe unterzogen werden, sind sie geeignet, verhältnismäßig reinschmeckende Biere zu liefern.

Die Bedeutung der Spelzen als beeinflussende Faktoren des Biergeschmacks kommt auch darin zum Ausdruck, daß manche Betriebe die Spelzen vom Schrot sondern und getrennt im späteren Verlauf des Maischvorganges zulaufen lassen, um die Auslaugung einzuschränken und damit auf die Herstellung eines mild und weich schmeckenden Bieres hinzuarbeiten.

Ist es einerseits Erfahrungstatsache, daß dick- und grobspelzige Gersten dieser rauhen und bitteren Geschmacksstoffe wegen als edle Braugersten keine Bewertung finden, so kann anderseits die Spelze der Gerste gerade wegen dieser besonderen Geschmacksstoffe, wenn sie in geringeren Mengen vorhanden sind, für die Herstellung von Bier, wie es den allgemeinen Geschmacksanforderungen entsprechen soll, nicht entbehrt werden. Die völlige Beseitigung der Spelzengeschmacksstoffe würde Biere geben, welche auf einen anderen Grundton eingestellt

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1923, S. 37.

wären, wie aus dem Vergleich mit Weizenmalzbieren zu ersehen ist, welche allgemein einen eigenartigen, weichen Geschmackseinschlag aufweisen.

Gersten mit gröberen, dicken, an rauhen Geschmacksstoffen reichen Spelzen sind deshalb vorteilhaft in weichen, noch besser in ausgesprochenen Karbonatwässern zu weichen, welche einen Teil dieser rauhen und bitteren Stoffe entziehen. Den Karbonat-Naturwässern überlegen sind jedoch die künstlich alkalisch aufbereiteten Wässer, wie Kalk- und Laugenwässer, von denen die Laugenwässer wieder wirksamer sind, da sie nicht nur schwer lösliche Gerb- und Bitterstoffe, sondern auch die in den Übergängen von gelb bis dunkelbraun vorkommenden Farbstoffe, welche der Herstellung hellster Malze hinderlich sind, herauslösen.

G. Fett.

I. Das Fett in Gerste und Weizen.

Über den Fettgehalt von Gerste, Weizen usw. liegen nur verhältnismäßig wenig Untersuchungen vor. Bis Lindner[1]) sich mit dem Studium der Frage der Fettablagerung in den Getreidekörnern befaßte, galt es nur als sicher, daß der Keimling das hauptsächliche, fettführende Organ im Korn sei, während dem Vorkommen in der Aleuronschicht wenig Beachtung und Bedeutung zugemessen wurde. Lindners Untersuchungen ergaben indes, daß entgegen dieser Auffassung gerade die Aleuronzellen es sind, welche im morphologischen Aufbau des Korns die stärksten Ablagerungen von Fett enthalten. Sie dürften für das Leben des Korns die große Bedeutung haben, die Schutzwirkung gegen frühzeitiges Austrocknen, sowie gegen überschnelle, das Leben gefährdende Aufnahme von Wasser, zu übernehmen. Während der Gesamtfettgehalt bei der Gerste 2—3% beträgt, und der Keimling 8—12% enthält, führen die Aleuronzellen ungefähr, einschließlich der Schalenanteile, neunmal soviel als im Keimling vorhanden ist. Der hohe Fettgehalt der Aleuronschicht ist es denn auch in erster Linie, der neben dem hohen Fettgehalt des Keimlings es mit sich bringt, daß in der Kleie wesentlich mehr Fett enthalten ist, als im Mehl. Gefunden wurden in der Kleie 3—3,5%, im Gerstenmehl 0,8—1% Fett, das indes nicht aus dem Mehlkörper, sondern aus den Aleuronzellen und Keimlingen stammt.

Fettgehalt.

Gerste	Weizen	Mais	Hafer
2—3%	1,2—2,5%	4—7%(—9%)	2,5—7%

Durch das Mahlen werden indes die Aleuronzellen nur zu einem kleinen Teil zerrissen, was aber notwendig wird, wenn das Fett durch

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1918, S. 237.

den menschlichen oder tierischen Organismus verdaut werden soll. Die unzerrissenen bzw. unbeschädigten Aleuronzellen werden durch Magen und Darm nicht aufgelöst und deshalb samt ihrem Inhalt an Fett unbenutzt mit den Exkrementen fortgeführt. Auch die Schrotmühlen der Brauereien sind nicht imstande, ein Zerreißen der Aleuronzellen in einem nennenswerten Umfange herbeizuführen. Auf diese Weise stauen sich dann auch die Biertreber reichlich mit Fett an, und bilden damit ein wertvolles Futtermittel, bei dem auch die fetthaltigen Aleuronzellen infolge der Vorbehandlung durch das Maischverfahren leichter verdaulich gemacht sind.

Um aus den Kleberzellen das Fett leichter frei zu machen, muß man die Zellwände mit besonderen Hilfsmitteln zerreißen, was unter anderem durch Befeuchten mit Kochsalz und darauf folgendes Quetschen, bzw. Mahlen, oder durch Vermahlen des Trockengutes mit kristallinischem Kochsalz, oder durch Vermischen mit dickflüssigem Dextrin, Trocknen und Mahlen der Mischung geschehen kann. Auch gelingt es durch Behandeln mit Säuren, z. B. Salzsäure oder Alkalien die Zellwände derart anzugreifen, daß sie beim Mahlen leicht zerrissen werden. Wie notwendig eine Vorbehandlung wird, ist daraus ersichtlich, daß eine quantitative Herauslösung z. B. durch Extraktion mit Alkohol und Äther nur gelingen kann, wenn eine Behandlung mit Salzsäure zwecks Einwirkung auf die Zellwände vorausgegangen ist. Der hohe Fettgehalt des Hafers, z. B. kommt dem Pferde nur dann zugute, wenn der Hafer genügend gequetscht ist, andernfalls die Zellwände der Aleuronzellen nicht gelöst werden, und das Öl nicht hergeben.

Das Gerstenfett besteht zu etwa drei Vierteln aus Neutralfett, etwa 13% aus freien Fettsäuren, 4% Lezithin, 6% Cholesterin. Im Weizenfett ist auch Palmitin- und Tripalmitinsäure gefunden worden.

Fett stellt für das Korn wie auch für die Hefe, wie überhaupt für alle pflanzlichen und tierischen Organismen, einen Reservestoff von sehr hohem Energiegehalt dar.

II. Fettbildung.

Das Fett entsteht aus Zucker, indem sich analog der Neubergschen Auffassung über den Vorgang bei der Gärung, aus Dextrose über Brenztraubensäure, bzw. Milchsäure, Azetaldehyd und Aldol Fett bildet [1]).

1. $C_6H_{12}O_6 - 2\,H_2O = 2\,CH_3.CO.CHO$ (Methylglyoxal)
2. $CH_3.CO.CHO + 2\,H_2O = CH_3.CO.COOH$ (Brenztraubensäure)

$CH_3.CO.CHO$ + $\left.\begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH \\ CH_2OH \end{matrix}\right\}$ (Glyzerin)

[1]) Hähn, Chemie der Zelle und Gewebe, 1926, 12, S. 115.

3. $CH_3.CO.COOH - CO_2 = CH_3.CHO$ (Azetaldehyd)
4. $CH_3.CHO$
$= CH_3.CHOH.CH_2.CHO$ (Aldol)
$CH_3.CHO$
5. $CH_3.CHOH.CH_2.CHO = CH_3.CH:CH.CHO$ (Crotonaldehyd) $+ H_2O$
6. $CH_3.CH:CH.CHO$ $CH_3.CH_2.CH_2.CHO$ (Butylaldehyd)
$+$ $+ H_2O =$ $+$
$CH_3.CO.CHO$ $CH_3.CO.COOH$ (Brenztraubensäure)

Brenztraubensäure spaltet sich in Azetaldehyd und Kohlensäure. Azetaldehyd kondensiert sich dann mit Butylaldehyd zu β-Oxy-Capronaldehyd. Letzterer geht unter Wasserabspaltung in α-β-Hexylenaldehyd und dieser unter Umsetzung mit Methylglyoxal in Capronaldehyd ($CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CHO$) und in Brenztraubensäure über. Aus dem Capronaldehyd entsteht dann Stearin- bzw. Ölsäurealdehyd durch Anlagerung von Wasser.

Im Unterschied zu der über Brenztraubensäure führenden Spaltung kann diese sich auch über die Milchsäure bis zum Azetaldehyd vollziehen:

1. $C_6H_{12}O_6 = 2\,CH_3.CHOH.COOH$ (Milchsäure)
2. $2\,CH_3.CHOH.COOH = 2\,CH_3.CHO$ (Azetaldehyd) $+ 2\,HCOOH$ (Ameisensäure)

3a. $2\,H.COOH = 2H_2 + 2CO_2$
3b. $CH_3.CHO$
$= CH_3.CHOH.CH_2.CHO$ (Aldol)
$CH_3.CHO$

Unter Wasserabspaltung entsteht Crotonaldehyd

$$CH_3.CH:CH.CHO + H_2O$$

Dieser wird durch den aus der Spaltung der Ameisensäure frei gewordenen Wasserstoff in Butylaldehyd übergeführt:

4. $CH_3.CH:CH.CHO$
$= CH_3.CH_2.CH_2.CHO$
$+ 2\,H$

Von nun an verlaufen die Reaktionen wie bei dem ersten Spaltungsvorgang.

Hähn konnte auch nachweisen, daß sich die einzelnen, in dieser Reihenfolge entstehenden Körper, welche in der ersten Phase bis zum Azetaldehyd abgebaut, und in der zweiten Phase durch synthetisierende Enzyme zum Fettsäuremolekül aufgebaut werden, direkt durch den Pilz Endomyces vernalis in Fett umwandeln. Er fand u. a. bei der Züchtung von Endomyces vernalis, daß bis zu 37% Fett (Ölsäure) aus 100 Teilen angewandten Zuckers gebildet worden waren.

III. Enzymatische Fettspaltung durch Lipasen.

Die fermentative Spaltung des Fettes geschieht durch Lipasen, welche zur Gruppe der Esterasen gehören. Auch die Hefen enthalten Lipase, welche selbst nach Trocknung, und sogar mit nachfolgender Erhitzung auf 105° C, zu einem erheblichen Teil in ihrer Wirkung erhalten bleibt (Bau).

Nach Willstätter sind 2 Arten zu unterscheiden: die Spermatolipase des ungekeimten, und die Blastolipase des gekeimten Samens.

Die Spermatolipase des ungekeimten Samens, welche Fett noch nicht spaltet, wird durch die Bildung von Säure bei der Keimung und durch die Lösung der festen Verbindung zwischen Protein und Lipase aktiviert, und zur Fettspaltung befähigt. Aus der Spermatolipase wird somit eine Blastolipase. Die Lipasen vermögen sowohl Ester niederer Fettsäuren in Alkohole und freie Säuren zu spalten, als auch die eigentlichen Fette, die Triglyzeride höherer Fettsäuren, und Lezithin zu zerlegen. Die tierischen und pflanzlichen Lipasen verhalten sich ungleich.

Die tierischen Lipasen finden sich im Pankreas, Magensaft, Darm, Blut, Fettgewebe, in der Leber, Lunge, in den Nieren, ja fast in allen Geweben des Körpers. Die frühere Auffassung, daß die Lipasen z. B. des Pankreas, bei verschiedenen Tieren verschiedener Natur seien, gilt durch letzt erfolgte Untersuchungen als irrig. Das dürfte auch für die Lipasen aus Magen, Leber usw. zutreffen. Bezüglich der Pankreas- und Magenlipase scheint völlige Identität vorhanden zu sein. Bei beiden handelt es sich um dasselbe, einheitliche Ferment. Bezüglich der Lipase der Leber ergeben sich Abweichungen in der Spaltwirkung, die aber noch keinen Rückschluß daraufhin gestatten, ob verschiedene Fermente vorhanden sind, oder ob Begleitstoffe verschiedener Art die Wirkung eines einzigen Fermentes bestimmen.

Die genaue Charakterisierung und Wirkungsweise der Lipasen ist auch erst wieder nach der Reindarstellung durch Willstätter möglich geworden. Dabei mußte auch die bisher gültige Auffassung richtig gestellt werden, daß das Wirkungsoptimum sehr verschieden sei. Die Unterschiede sind vielmehr auf den Einfluß aktivierender bzw. hemmender Begleitstoffe und auf Unterschiede im ph zurückzuführen, denn im sauren Gebiet hemmen z. B. Proteine, Kalziumsalze und Gallensalze; im alkalischen Gebiet fördern sie dagegen. Fördernd im alkalischen wirken auch Seifen, während Fettsäuren im sauren Gebiet hemmen. Die Aktivierung wird auf die Bildung von kolloiden Ausfällungen zwischen Proteinen und Gallensalzen bzw. von Kalkseifen zurückgeführt, wodurch eine Adsorption von Ferment plus Substrat zustande kommt, die nun in erhöhtem Maße aufeinander einwirken. Das Optimum der Lipase aus Schweinemagen liegt bei ph 8,6, das der Lipase aus Magen des Menschen und Hundes bei etwa 5.

Die aus Pankreas hergestellte Reinlipase enthält 10% Stickstoff, sehr wenig Protein und viel Mineralbestandteile, sie gibt keine Kohlehydratreaktion. In Wasser und Glyzerin ist sie klar löslich; in wäßriger und alkoholischer Lösung aber sehr unbeständig, in Glyzerinlösung dagegen beständig.

Die pflanzlichen Lipasen haben ihre Optimalwirkung bei einem ph von etwa 5. Anders verhalten sich Lipasen aus Bakterien und Aspergillus oryzae. Das Optimum ersterer ist bei ph 7—9, das des letzteren bei ph 8,5—9,3. Auf echte Fette wirken die pflanzlichen Lipasen energischer wie auf Ester niederer Fettsäuren, im Gegensatz zu den tierischen Lipasen, welche gerade die niederen Glyzerinester schneller spalten als die reinen Fette. Eingehend ist besonders die Lipase aus Rizinussamen untersucht, welche bei saurer Reaktion die Neutralfette fast quantitativ zersetzt[1]).

Die pflanzlichen Lipasen sind in allen Lösungsmitteln unlöslich, auch bei der Keimung gehen sie nicht in Lösung. Dennoch spalten Auszüge aus gekeimten Samen Fette, da sie Lipase in feiner Emulsion enthalten, Auszüge aus ungekeimten Samen dagegen nicht. Die Aktivierung durch die Keimung schrieb man der Bildung von Milchsäure zu, welche die Reaktion nach der sauren Seite verschiebt.

Wie aus Untersuchungen von Maestrini[2]) hervorgeht, läßt sich die Spaltkraft auf ein Maximum erhöhen, wenn 0,4% Salzsäure angewendet werden.

Wenn ungekeimte Samen eine fettspaltende Wirkung nicht ermöglichen, so liegt das an der neutralen Reaktion, bei welcher die Lipasen nicht wirksam sind. Spaltung ist an die Bedingung der sauren Reaktion gebunden.

Die Aktivierung durch die Säurebildung findet ihre Bestätigung in Versuchen, bei welchen durch Zusatz von Säure und dadurch hervorgerufene Verschiebung des phs eine Spaltung veranlaßt wird.

Bei der Keimung kommt indes nicht allein die Entstehung von Säure als Ursache der Aktivierung in Betracht, sondern auch der Umstand, daß die Proteasen des Kornes das Eiweiß abbauen, die bestehenden Verbindungen zwischen Protein und Lipasen lockern, und dem Lipaseferment andere Eigenschaften verleihen.

Die Lipase, von der nach Willstätter angenommen wird, daß sie an Protein fest gebunden ist, kann indes, soweit wenigstens bisherige Untersuchungen vorliegen, von dieser Verknüpfung noch nicht völlig getrennt werden. Eine Reindarstellung ist noch nicht möglich geworden, und selbst die reinsten Präparate zeigen im Unterschied zu

[1]) Armstrong, Proceed. of the royal soc. 1905/6 aus Wochenschrift f. Brauerei 1906, S. 624 und 1907, S. 104.

[2]) Comp. rend. 1921, 84, aus Wochenschrift f. Brauerei 1922, S. 308.

den tierischen Lipasen noch völlige Unlöslichkeit in Wasser und wirken auch nicht auf wasserlösliche Ester.

Bei der Extraktion der Lipase, auch bei der sogenannten Lösung handelt es sich nur um feine Emulsionierung.

Durch die Reinigung konnte indes die Spaltwirkung auf das 50-fache der Ursprungswirkung erhöht werden.

Die Optimaltemperatur, welche von Maestrini auf 45° C angegeben wird, liegt nach anderen bei etwa 35° C. Bei 55—60° C geht das Ferment schnell zugrunde.

In wäßrigen Lösungen (Emulsionierung) wird es schnell zerstört, wobei Alkalität beschleunigt, Säure hemmt.

Gegenwart von Fett hält die Zersetzung auf.

Zur Isolation bedient sich Hoyer[1]) eines wäßrigen Auszugs von zerriebenen Rhizinussamen, welcher im Verlauf der Ruhe und der Bildung von Säure an der Oberfläche eine dicke sahnenartige Masse ausscheidet, in welcher die Lipase enthalten ist. Eine Reindarstellung gelang ihm indes nicht. Willstätter verwandte den frischen wäßrigen Auszug (Emulgierung), und entfernte, unter Benutzung des von Hoyer angewendeten Verfahrens, den Hauptteil des Öls durch Zentrifugieren. Aus der sich allmählich abscheidenden sahnigen Oberflächenmasse wird das Protein durch verdünnte Säuren bzw. Alkalien zu einem erheblichen Teil entfernt, das anhaftende Wasser vorsichtig fortgetrocknet, und auf diese Weise ein Präparat erhalten, welches eine wesentlich erhöhtere Wirkung besitzt. Bei dieser Aufbereitung, namentlich bei der Trocknung und Entfernung des Fettes, findet indes infolge der Unbeständigkeit des lipolytischen Enzyms eine erhebliche Schädigung statt. Es gelang nicht, das Enzym proteinfrei zu gewinnen. Kohlehydratreaktion zeigte es indes nicht mehr, an Phosphor reicherte es sich aber erheblich an (bis auf 1,2%).

Lipasen kommen im Pflanzenreich außerordentlich weit verbreitet vor. Am reichsten daran ist das Öl der Rizinussamen, reich daran ist auch die Sojabohne. Nicht minder finden sie sich in Schimmelpilzen, wie Penicillium; Aspergillus niger, oryzae; Oidium lactis und in den Hefen.

IV. Das Fett im Gang der Bierbereitung.

Während das im Keimling vorhandene Fett durch enzymatischen Abbau leicht aufschließbar ist, da es in besonders schwer zugänglichen Zellen nicht aufgespeichert wird, bleibt das in den Aleuronzellen aufgespeicherte Fett wegen der völligen Widerstandsfähigkeit der Zellwände unangegriffen. Es findet deshalb seinen Weg nicht in die Würze, sondern bleibt fast ausschließlich in den Trebern zurück, zumal beim Schroten

[1]) Zeitschrift f. phys. Chemie 1907, S. 50.

ein Zerreißen der Wände der Aleuronzellen nicht, bzw. nur in ganz unwesentlichem Maße stattfindet.

Was nun das, sei es aus dem Keimling oder den Aleuronzellen herausgelöste, und dem enzymatischen Abbau durch Lipase nicht unterworfene Fett anbetrifft, so ist es ungewiß, ob es eine irgendwie nennenswerte in die Erscheinung tretende Bedeutung für das Bier, namentlich bezüglich seiner Schaumhaltigkeit hat, wenngleich auch nach C. Lintner eine ungünstige Wirkung anzunehmen sein soll und seit den sehr weit zurückliegenden Lintnerschen Untersuchungen weitere und eingehendere Arbeiten hierüber fehlen. Rückschlüsse aus den Erfahrungen, welche bei der Verwendung von Mais gemacht worden sind, zu ziehen, ist ohne weiteres nicht angängig, da Mais wesentlich fettreicher als Gerste bzw. Malz ist. Immerhin legen doch die Beobachtungen bei Maisbieren, die in der Schaumhaltigkeit weniger befriedigen, wenn sie unter Verwendung von nicht entöltem Mais hergestellt werden, die Vermutung nahe, daß auch der Fettgehalt der Gerste nicht ohne Bedeutung sein dürfte. Bekanntlich wird deshalb der Mais fast allgemein einem Entölungsverfahren unterworfen, welches darin besteht, daß die Keimlinge, welche die hauptsächlichsten Ölträger sind, vor der Vermahlung abgetrennt werden.

In welchem Umfange und unter welchen Verhältnissen sichtbare Einflüsse zutage treten, ist indes ungewiß. Beobachtungen an den Gärungsbildern im Gärkeller bei dunklen, unter erheblichen Zusätzen von Farbmalz hergestellten Bieren lassen allerdings darauf schließen, daß Fette hierbei eine gewisse Rolle spielen dürften, da sich nach dem Zurückfallen der Kräusen nur in seltenen Fällen dichte, geschlossene Decken bilden, diese vielmehr meistens aus großblasigem losem Schaum bestehen. Man hat hier den Eindruck, als ob die Bildung einer dichten, kleinblasigen beständigen Decke durch Fett behindert wird. Es liegt nahe anzunehmen, daß das Fett durch den Röstvorgang bei der Herstellung des Farbmalzes durch Sprengen der Zellwände freigemacht worden ist, und sich der Würze beigemischt hat.

Daraus kann indes mit Sicherheit noch nicht auf eine direkte Beeinflussung des Bieres in bezug auf Qualität und Schaumhaltigkeit geschlossen werden, da erst noch bewiesen werden müßte, daß Fett in irgendeiner Form im Bier in Lösung bleibt, wenn es auf das Lagerfaß gelangt, bzw. zum Ausstoß kommt. Ungünstigsten Falles dürfte eine Beeinflussung dann mehr bei dunklen, mit hohen Farbmalzzusätzen hergestellten Bieren, in die Erscheinung treten, als bei Bieren aus hellen Malzen, bei denen die Herauslösung des Fettes aus den Aleuronzellwänden weit mehr erschwert ist. Beobachtungen in der Praxis lassen aber eine solche Auffassung keineswegs als berechtigt erscheinen, da bekanntermaßen diese dunklen, mit reichlich Farbmalzzusatz hergestellten Biere sich meist durch dichten, festen, haltbaren Schaum auszeichnen.

Allerdings gibt auch der Keimling Fett her, was indes sichere Rück-

schlüsse auch nicht zuläßt, so daß die Frage der Bedeutung des Fettes noch als eine unentschiedene angesehen werden muß.

Das lehren auch die Erfahrungen in den Berliner Weißbierbrauereien, welche mit Rücksicht auf die Eigenart ihres Bieres die aus einem Gemisch aus Weizen- und Gerstenmalz bereitete Würze nicht kochen. Die mikroskopische Untersuchung der Würze bzw. des gärenden Bieres läßt eine unendlich große Zahl von hefezellengroßen, kreisrunden Fettkugeln erkennen, welche indes im vergorenen Bier nicht mehr auftreten. Ein Blick auf die Oberfläche des im allerersten Stadium der Gärung befindlichen Bieres lehrt auch, daß sich hier große Massen von Fett ansammeln, die sich mit dem ausgeworfenen Eiweiß und Hopfenharz zu dunklen zähen Massen vereinen. Das Bier im Zustand der Reife zeigt aber, sofern sachgemäß hergestelltes und trocken gelagertes Malz in der erforderlichen Weise verarbeitet wird, ausgezeichnete Schaumhaltigkeit. Würde Fett im Bier enthalten sein, und nachteiligen Einfluß ausüben, so müßte sich die Rückwirkung auf Schaumbildung und -haltigkeit bemerkbar machen.

Fett findet sich auch in der Hefe. Die Bildung und Anreicherung ist von Arteigenschaften, Ernährung, Temperatur, Züchtungsverfahren und Alterszustand der Hefen abhängig. Kahmhefen z. B., welche an der Oberfläche wachsen, bilden viel Fett, Kulturhefen dagegen wenig Fett, wenn sie unter den für die Herstellung von Bier üblichen Verhältnissen gezüchtet werden. Der Fettgehalt letzterer bewegt sich dann zwischen 2 und 5%. Werden Hefen indes unter wesentlich anderen Bedingungen gezüchtet oder gehalten, kann der Fettgehalt erheblich ansteigen. Reichliche Luftzufuhr, Unterbindung der Bewegung, reichliche Ernährung mit Stickstoff und Kohlehydraten ist imstande, die Fettbildung dermaßen zu erhöhen, daß der Fettgehalt bis zu 37% anzusteigen vermag, wie an Endomyces vernalis bewiesen worden ist. Auch die Züchtung auf festen Nährsubstraten, wie z. B. Würzeagar vermag eine starke Steigerung des Fettgehaltes hervorzurufen. Dabei dient der in den unteren Schichten der Riesenkolonien durch Vergärung des Zuckers gebildete Alkohol zu einem erheblichen Teil mit als Stoffquelle für die Fettbildung[1]).

H. Die Mineralbestandteile.

I. Die Mineralbestandteile der Gerste.

Braugersten der Ernten 1911—13[2]).

In 100 Gewichtsteilen Gerstentrockensubstanz sind enthalten:

[1]) P. Lindner u. T. Unger, Zeitschr. f. techn. Biologie. Band VII, S. 68.

[2]) Schönfeld und Sokolowski, Wochenschrift f. Brauerei 1913, S. 606.

	Minimum	Maximum
Eiweiß	8,00	13,37
Asche	2,27	3,15
Kalk	0,103	0,148
Magnesia	0,115	0,263
Gesamtphosphorsäure	0,665	1,150
Gesamte lösliche Phosphorsäure	0,119	0,388
Alkaliphosphorsäure	0,044	0,220
Kieselsäure	0,365	0,914
Schwefel	nicht bestimmt	

In 100 Gewichtsteilen Asche sind enthalten:

Kali	31,0	38,0
Kalk	3,3	5,6
Magnesia	3,7	10,0
Phosphorsäure	29,0	42,0
Kieselsäure	16,0	29,0
Natron	Spuren	
Eisen	Spuren	

In 100 Gewichtsteilen Gerstentrockensubstanz sind enthalten (nach König):

Kali	0,46	0,70[1])
Kalk	0,10	0,18
Magnesia	0,11	0,26
Phosphorsäure	0,66	1,13
desgl., ges. löslich	0,12	0,39
desgl., anorg. gebd.	0,044	0,21
Kieselsäure	0,36	0,91
Schwefel als SO_3	0,35	0,37; davon löslich in Kaltwasser 0,027—0,028, u. in Kaltwasser + Veraschung 0,124—0,144[2]).

Der Mineralstoffgehalt ist in Menge und Art von der Bodenbeschaffenheit, den Niederschlagsmengen während des Wachstums und der Reife, dem Reifestadium, der Düngung, dem Klima, der Bodenbearbeitung und anderen Faktoren mehr abhängig. In Dürrejahren ist er niedrig, in nassen Jahren, sofern volle Ernährung und Ausreife vorhanden sind, hoch.

Den Hauptbestandteil der Asche bildet die Phosphorsäure nebst Kali. Sie kommt sowohl in Form unlöslicher wie löslicher Verbindungen vor. Während der Gehalt an unlöslicher Phosphorsäure infolge einer einheitlichen Untersuchungsmethode genau bestimmt werden konnte, gehen die Angaben über den Gehalt an löslicher Phosphorsäure, sowie an organischer bzw. organisch gebundener Phosphorsäure wegen der Anwendung von verschiedenen Untersuchungsmethoden erheblich aus-

[1]) König, Chemie der menschl. Nahrungs- und Genußmittel I, S. 515.
[2]) Windisch u. Dietrich, Wochenschrift f. Brauerei 1918, S. 182.

einander. Je nach der Art der benutzten Methode bewegte sich der Gehalt an gesamtlöslicher Phosphorsäure zwischen 21 und 60%, an anorganisch gebundener (Alkaliphosphorsäure) zwischen 6 und 39%, an löslicher organischer Phosphorsäure zwischen 2 und 38%. Unter der organischen befindet sich auch Phytinphosphorsäure, welche aber nur in der Spelze vorkommt. Erdalkaliphosphorsäure ist nicht vorhanden[1]).

Phosphorsäure in der Gerste.

In Prozenten der Gesamt-Phosphorsäure.

Extraktionsmethoden	ges. lösl. P_2O_5	Alkali-P_2O_5	lösl. organ. P_2O_5	Phytin-P_2O_5
Nach Stutzer	60,59%	22,66%	37,93%	30—33%
Nach Windisch und Vogelsang	44,27%	5,82%	38,45%	
Nach Weiß	43,75%	39,16%	4,59%	
Nach Behandlung mit trock. Hitze	35,42%	31,57%	3,88%	
Nach 6std. Alkoholbehandlung (Adler)	21,52%	19,58%	1,94%	
Nach Windisch u. Dietrich . (Kaltwasserauszug + Verasch.)	60—70%	40—44% $^9/_{10}$ prim.u. $^1/_{10}$ sekund. Phosphat		9—14%

Indes ist es ungewiß, ob das sekundäre Phosphat schon in der Gerste vorliegt, oder sich erst aus dem primären auf dem Umweg über organische Salze gebildet hat.

II. Mineralbestandteile des Malzes.

Die Phosphorsäure in ihren Bindungen unterliegt bei der Mälzung wesentlichen Veränderungen. Der Gehalt an löslicher Phosphorsäure steigt unter der Wirkung der Phosphatasen im Malz bis auf 80% der Gesamtphosphorsäure, und setzt sich zum größten Teil aus anorganisch gebundener zusammen, auf deren Entstehung schon von Windisch und Vogelsang[2]) hingewiesen wurde, die nunmehr aber unter der Wirkung des Keimvorganges auch in Form von Erdalkaliphosphorsäure in erheblichen Mengen auftritt, und deren Gehalt um so höher ist, je bessere Lösung das Malz besitzt. Während nach Adler die Menge des Phytingehaltes dabei unverändert bleibt, nimmt sie nach Windisch und Dietrich[3]) bis auf ein Viertel ab.

[1]) Adler, Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1912, S. 294. Die von ihm benutzten Extraktionsmethoden mit ihren Ergebnissen sind in der nachstehenden Tabelle angegeben.

[2]) Wochenschrift f. Brauerei 1906, S. 516.

[3]) Wochenschrift f. Brauerei 1918, S. 182.

Malz[1]).

In Prozenten der Gesamtphosphorsäure

Extrahiert	ges. lösl. P_2O_5	Erdalkali-P_2O_5	Alkali-P_2O_5	lösl. organ. P_2O_5
Nach verschieden. Methoden .	66—77%	43—46%	26—43%	6—29%

Phosphorsäuregehalt bei Malz in den Jahren 1911—13[2]).

In 100 Teilen der Malztrockensubstanz

	Minimum	Maximum	Im Mittel
Gesamt-Phosphorsäure . .	0,75	1,08	0,91
Gesamtlösliche Phosphorsäure	0,159	0,580	0,369
Alkali-Phosphorsäure . . .	0,068	0,309	0,188
Erdalkali-Phosphorsäure .	0,032	0,203	0,117

In Prozenten der Gesamtphosphorsäure.

ges. lösl. P_2O_5	Erdalkali-P_2O_5	Alkali-P_2O_5	lösl. org. P_2O_5
40,5%	12,8%	20,6%	7,1%

Spätere Untersuchungen bei Malz in kalten (0° C), wäßrigen Auszügen von Schönfeld und Krumhaar[3]) ergeben, daß durch die Alkoholbehandlung nach Adler, infolge Umwandlung von primären Erdalkaliphosphaten in tertiäre, und Zerlegung von organischen Kalkverbindungen ein zu niedriger Wert für Erdalkaliphosphorsäure, und ein zu hoher für Alkaliphosphorsäure gefunden wird, woraus sich die Möglichkeit ableiten läßt, daß in der Gerste, wie die Extraktion mit Wasser, gemäß obenstehender Tabelle, ergibt, auch Erdalkaliphosphorsäure enthalten ist, im Gegensatz zu den Feststellungen durch die anderen Methoden.

Die Feststellung der Mineralbestandteile in Malz und Würze waren der Gegenstand umfangreicher Untersuchungen von mir, gemeinsam mit Sokolowski, Brodmerkel und Krumhaar[4]). Beim Vergleich mit der Zusammensetzung der Mineralbestandteile der Gerste findet man, daß zwischen Malz und Gerste kleine Verschiebungen in den Mengenverhältnissen der einzelnen Bestandteile festzustellen sind. Kalk und Magnesia, sowie Phosphorsäure werden etwas höher, Kali sinkt dagegen. Neu erscheint Erdalkaliphosphorsäure. Es erhöht sich der Gehalt an gesamtlöslicher Phosphorsäure.

[1]) Adler, Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1912, S. 295.
[2]) Schönfeld und Sokolowski, Wochenschrift f. Brauerei 1913, S. 526.
[3]) Wochenschrift f. Brauerei 1915, S. 101 u. ff.
[4]) Wochenschrift f. Brauerei 1913 und 1914.

Malze aus den Jahren 1911—13[1]).

In Prozenten der Malztrockensubstanz.

Asche	CaO	MgO	Gesamt-P_2O_5	Ges. lösl. P_2O_5	Alkali-P_2O_5	Erdalkali-P_2O_5	Kieselsäure
2,09— 2,55	0,117— 0,188	0,167— 0,333	0,75— 1,08	0,159— 0,580	0,063— 0,309	0,032— 0,203	0,414— 0,732

In Prozenten der Asche.

	Minimum	Mittel	Maximum
Kalk	4,6	6,6	8,5
Magnesia	7,0	10,2	13,5
Kieselsäure	18,5	23,5	29,0
Phosphorsäure	30,0	38,2	46,5

III. Die Mineralbestandteile der Würze.

a) Kalk, Magnesia und Phosphorsäure.

Entsprechend den Unterschieden in den Malzen, der Verwendung Wässer verschiedener Zusammensetzung, und damit der Zuführung von Kalk- und Magnesiasalzen verschiedener Art und Menge, der Art des Maischverfahrens, sowie schließlich der Verschiedenheit in Art und Stärke der durch die Salze des Wassers mit den Phosphaten des Malzes hervorgerufenen Ausfällungen, bewegt sich auch der Gesamtgehalt und der Gehalt der einzelnen Mineralstoffe in der Würze in engeren oder weiteren Grenzen.

Bleisch und Wenzel[2]) bringen dafür schon markante Beweise. Sie verwendeten ein ausgesprochenes Sulfatwasser mit ungewöhnlich hohem Gehalt an Gips und hohem Gehalt an schwefelsaurer Magnesia, aber mit sehr kleinen Mengen von Karbonaten; daneben ein ausgesprochenes Karbonatwasser mit nur einer Spur von Gips.

	Sulfatwasser g im hl	Karbonatwasser g im hl
Gesamtrückstand	232	24
Kalk (CaO)	80	7
Magnesia (MgO)	12	4
Schwefelsäure (SO_3)	112	0,4
Härtegrade	96,9	13

[1]) Schönfeld und Sokolowski, Wochenschrift f. Brauerei 1914, S. 37.

[2]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1912, S. 445 ff.

Sie maischten nach dem Laboratoriumsmaischverfahren im Verhältnis 1 : 7 von Malz zu Wasser, und kochten die Würze dann mit Hopfen. Sie fanden, daß gemäß folgender Tabelle

	CaO	MgO	SO_3
Destilliertes Wasser:			
Das verwendete Malz (500 g) enthielt insgesamt . . .	0,465 g	1,015 g	0,660 g
Durch Wasser (3500 g) traten hinzu	0	0	0
In der Würze wurden gefunden	0,209 g	0,582 g	0,660 g
Sulfatwasser:			
Das verwendete Malz enthielt insgesamt	0,465 g	1,015 g	0,660 g
Durch Wasser (3500 g) traten hinzu	2,804 g	0,420 g	3,984 g
In der Würze wurden gefunden	1,736 g	0,916 g	4,453 g
Karbonatwasser:			
Das verwendete Malz enthielt insgesamt	0,465 g	1,015 g	0,660 g
Durch Wasser (3500 g) traten hinzu	0,259 g	0,140 g	0,014 g
In der Würze wurden gefunden	0,301 g	0,413 g	0,669 g

durch Sulfatwasser der Gehalt der Würze an Kalk auf das 8,5fache, durch Karbonatwasser der Gehalt der Würze an Kalk auf das 1,5fache, durch Sulfatwasser der Gehalt der Würze an Magnesia auf das 1,75fache gestiegen, durch Karbonatwasser aber der Gehalt der Würze an Magnesia auf zwei Drittel gegenüber destilliertem Wasser gefallen war, und daß durch Karbonatwasser in die Würze von den im Malz und Maischwasser vorhandenen Stoffen: Kalk, Magnesia und Schwefelsäure übergegangen waren:

an Kalk rund die Hälfte des Gesamtwertes,
an Magnesia $^1/_3$—$^2/_3$ des Gesamtwertes,
an Schwefelsäure der Gesamtgehalt.

In Würze wurden gefunden an

Bezogen auf 100 Teile der entsprechenden Stoffe im Malz und Maischwasser	CaO	MgO	SO_3
Destilliertes Wasser . . .	45%	58%	100%
Sulfatwasser	54%	64%	96%
Karbonatwasser	58%	36%	100%

Sulfat- und Karbonatwasser hatten also, und zwar ersteres erheblich mehr als letzteres, den Kalkgehalt vermehrt, woraus folgt, daß die Fällung von Kalk in Form von Phosphaten sich nur auf einen Teil des durch den Gips zugeführten, dagegen auf den gesamten durch das Karbonatwasser zugeführten Kalk erstreckte. Wird indes zu dem durch die Wässer zugeführten Kalk noch der aus dem Malz stammende hinzugerechnet, so war der Anteil an Kalk, der zur Fällung kam, beim Sulfatwasser etwa 50%, beim Karbonatwasser etwa 60%. Das Sulfatwasser brachte auch durch seinen nicht unerheblichen Gehalt an Magnesia einen erheblichen Zuwachs von Magnesia in der Würze. Bezüglich der Schwefelsäure waren die Verhältnisse so, daß sowohl der aus dem Malz stammende Betrag, wie der durch die betreffenden Wässer zugeführte, restlos sich in der Würze wiederfand.

Würzen aus den Jahren 1911—13.

In 100 Gewichtsteilen 12%iger Würze sind enthalten[1]):

Asche	CaO	MgO	Gesamt-P_2O_5	Alkali-P_2O_5	Erdalkali-P_2O_5	Kieselsäure	SO_3
0,166— 0,266	0,005— 0,026[2])	0,009— 0,025	0,062— 0,102	0,010— 0,054	0,022— 0,048	0,010— 0,032	0,004— 0,025

In 100 Gewichtsteilen Asche sind enthalten:

	Niedrigstgehalt	Mittel	Höchstgehalt
Kalk	3,0	10	19,0
Magnesia	4,6	7	9,1
Kieselsäure	5,4	10	14,5
Kali	30,0	36,5	43,0
Phosphorsäure	37,0	43,5	50,0
Schwefelsäure	2,0	6,5	10,7

Eigene Untersuchungen, welche sich auf Würzen verschiedener Brauereien erstreckten, lassen dieselben Zusammenhänge erkennen. Bleisch und Wenzel fanden bei Verwendung eines ungewöhnlich gipsreichen Wassers einen um das 8,5fache höheren Gehalt an Kalk, während wir bei Untersuchung von Würzen aus verschiedenen Brauereien annähernd denselben Unterschied (7,5fach) im Mindest- und Höchstgehalt feststellten. Erstere fanden einen um das 7fache höheren Gehalt an Schwefelsäure, gegenüber der Würze aus destilliertem Wasser, wir

[1]) Schönfeld und Brodmerkel, bzw. Sokolowski, bzw. Krumhaar, Wochenschrift für Brauerei 1913, S. 98 und 447; Wochenschrift für Brauerei 1915, S. 257.

[2]) In einem Falle 0,038.

einen um das 6fache höheren bei höchstem Schwefelsäuregehalt gegenüber niedrigstem.

Über Zusammenhänge zwischen Kalkgehalt der Würze und Brauwasser ist auch noch von mir und Krumhaar gearbeitet, zugleich im Hinblick auf den Einfluß des Maischverfahrens dabei[1]). Angewandt wurde einmal destilliertes Wasser, sodann Betriebswasser (28 g CaO —4 g MgO — 33,5 g SO_3 — 7,4 g CO_2), und außerdem dasselbe Wasser, aber weitgehend enthärtet. Gewählt wurde einmal Infusionsmaischverfahren (Kongreßverfahren), außerdem dieses in Verbindung mit Eiweißabbau (Eiweißrast), sodann dasselbe mit Vormaischen. Wir fanden, daß bei Verwendung des Infusionsmaischverfahrens

durch das Sulfatwasser der Gehalt an Kalk annähernd auf das 4fache,

durch dasselbe Wasser nach teilweisem Enthärten etwa auf das 3,5fache,

durch ersteres der Gehalt an Magnesia auf das 1,17fache,

durch letzteres der Gehalt an Magnesia auf das 3,3fache gestiegen;

während der Gehalt an Phosphorsäure durch ersteres auf das 0,6fache

und durch letzteres auf das 0,78fache gegenüber destilliertem Wasser gefallen war.

In analoger Weise verschoben sich die Werte für Kalk, Magnesia und Phosphorsäure bei den beiden anderen Maischverfahren. Kalk und Magnesia stiegen bei dem Sulfatwasser an, Phosphorsäure fiel. Der Zuwachs an Kalk war entsprechend dem erheblichen Gipsgehalt ein hoher, der an Magnesia, dem wesentlich geringeren Magnesiagehalt im Wasser entsprechend, wesentlich niedriger.

Gleichzeitig konnte aber auch festgestellt werden, daß durch Ausdehnung des Maischverfahrens, infolge längeren Haltens der Eiweißabbautemperatur, noch mehr aber durch Vormaischen, Kalk sowohl wie Magnesia und Phosphorsäure wesentliche Erhöhung erfuhren, und daß ferner durch das Kochen, wenn zu der mit destilliertem Wasser bereiteten Würze Karbonatwasser zugesetzt wird, allmählich ein Sinken des Kalkgehaltes eintritt, der aber schließlich immer noch um das mehrfache höher ist als der Kalkgehalt der mit destilliertem Wasser hergestellten Würze. Das zeigte, daß der aus dem Wasser zugeführte Kalk bei nachträglichem Zusatz (Anschwänzen) nur zu einem kleinen Teil ausfällt.

Soweit sich unsere Untersuchungen dasselbe Ziel steckten, decken sich die Ergebnisse mit denen von Bleisch.

---

[1]) Unveröffentlichte Arbeiten. Näheres über Phosphorsäure ist im Kapitel Phosphorsäure behandelt.

Versuchsreihe I.

In 100 Gewichtsteilen der Würze wurden gefunden:

Maischverfahren.

Zum Maischen und zum nachherigen Verdünnen der Würze auf 8% verwendetes Wasser:	Infusionsverfahren	Infusionsverfahren mit Halten der Eiweißabbautemperatur (50° C)	Infusionsverfahren mit Vormaischen
1. Kalk:			
A. Destilliertes Wasser .	0,0042	0,0048	0,0061
B. Wasser mit 28 g CaO, 4 g MgO, 33,5 g SO_3 und 7,4 g CO_2 . . .			
a) nicht enthärtet .	0,0154	0,0169	0,0193
b) schwach enthärtet	0,0142	0,0158	0,0178
2. Magnesia:			
A. Destilliertes Wasser.	0,0129	0,0141	0,0164
B. Wasser mit 28 g CaO, 4 g MgO, 33,5 g SO_3 und 7,4 g CO_2 . . .			
a) nicht enthärtet . .	0,0144	0,0153	0,0170
b) schwach enthärtet	0,0159	0,0182	0,0192
3. Phosphorsäure:			
A. Destilliertes Wasser.	0,0671	0,0693	0,0773
B. Wasser mit 28 g CaO, 4 g MgO, 33,5 g SO_3 und 7,4 g CO_2 . . .			
a) nicht enthärtet .	0,0409	0,0430	0,0519
b) schwach enthärtet	0,0523	0,0554	0,0629

Versuchsreihe II.

In 100 Gewichtsteilen 8%iger Würze waren enthalten:

	Kalk
100 ccm Würze aus destilliertem Wasser und 100 ccm destilliertes Wasser	0,0030
Desgleichen, aber 40 Minuten gekocht	0,0030
100 ccm Würze aus destilliertem Wasser und 100 ccm Rohwasser, enthaltend 0,0114 g CaO in 100 ccm	0,0142
Desgleichen, aber 1 Stunde gekocht	0,0114

Gleich wie eine Steigerung des Kalkgehaltes durch die Zuführung von Kalk aus den Kalksalzen erfolgen kann, verhält es sich auch mit der Steigerung der Magnesia. Da die Steigerung des Kalkgehaltes vor allem durch den Gips stattfindet, der Gipsgehalt bei Brauwässern aber

in wesentlich größeren Mengen vorkommt als Magnesia, so kann die Steigerung im Kalkgehalt um das Vielfache höher sein als die in Magnesia.

In der Würze nimmt die Phosphorsäure mit annähernd 40% an dem Gesamtgehalt der Mineralstoffe teil. Die Schwankungen zwischen Höchst- und Mindestgehalt sind sehr erheblich, was in gleicher Weise für die verschiedenen Bindungen der Phosphorsäure gilt. In allen Fällen ist indes der Anteil der anorganischen Phosphorsäure erheblich größer als der der organischen, und bewegt sich zwischen 66 und 92% der Gesamtphosphorsäure[1]). Besonderen Einfluß auf die Menge derselben, und namentlich auf das Verhältnis zwischen anorganischen und organischen haben die Salze des Wassers. Karbonatwasser vermindert den Gehalt an anorganischer Phosphorsäure gegenüber destilliertem und Gipswasser[2]).

b) Enzymatischer Phosphorsäure-Abbau.

Die günstigsten Bedingungen für den Abbau der Phosphorsäure durch die Phosphatase suchte Adler[3]) zu ermitteln. Er fand, daß sie bei 58° C liegen, annähernd gleich aber noch von dieser Temperatur abwärts bis 43° C sind, bei einem Verhältnis von Malz zu Wasser wie 1 : 20, und bei einem ph von 5,4, und daß um den Gefrierpunkt die Phosphatase fast unwirksam ist. Nach Adler ist überhaupt das Vorhandensein von 2 Phosphatasen anzunehmen. Die eine führt die unlöslichen organischen Phosphatverbindungen in Lösung über, die andere bildet daraus die anorganischen Phosphate. Beide Enzymreaktionen verlaufen bei Anwendung der Optimaltemperatur von 58° C zeitlich nebeneinander.

Der jeweils zu erreichende Abbauwert ist bezüglich der Bildung von anorganischer Phosphorsäure nach 14 Stunden, bezüglich löslicher Phosphorsäure überhaupt nach 5 Stunden so gut wie vorhanden. Durch eine 18stündige Einwirkung der Phosphatasen unter optimalen Verhältnissen kann der gesamte Gehalt an unlöslichen Phosphorsäureverbindungen im Malz löslich gemacht und zu $^9/_{10}$ in anorganische Phosphorsäure übergeführt werden.

Letztere bzw. deren Salze wirken aber wieder hemmend auf die Reaktionsgeschwindigkeit, was jedenfalls eine Teilursache für die Abnahme der Enzymtätigkeit mit zunehmender Konzentration der Maische bildet.

Beim Maischvorgang soll aber (Adler) nur verhältnismäßig wenig Phytin in Lösung gehen, der größere Teil unlöslich in den Trebern zurückbleiben; das in Lösung gegangene Phytin auch durch die Phytase völlig aufgespalten werden, so daß Würze und Bier Phytin nicht mehr enthalten. (Im Gegensatz zu Windisch und Reiser[4]).)

[1]) Schönfeld und Krumhaar, Wochenschrift f. Brauerei 1915, S. 257.
[2]) Lüers und Nishimura, Wochenschrift für Brauerei 1927, S. 124.
[3]) Biochemische Zeitschrift 1915 S. 1.
[4]) Wochenschrift f. Brauerei 1912 S. 299.

c) Umsetzungen zwischen Würze- und Wassersalzen.

Über die Fällung von Phosphorsäure durch die Wassersalze finden sich schon Angaben bei Moritz und Morris[1]), denen zufolge eine Abnahme bis auf etwa 70% gegenüber der Verwendung von destilliertem Wasser stattfinden kann, wenn gipshaltiges Wasser (140 g im hl), das sonst frei von anderen Salzen ist, verwendet wird. Windisch und Boden[2]) gelangen zu ähnlichen Ergebnissen.

Würze aus destilliert. Wasser:	Destilliert. Wasser und 70 g Gips:	Destilliert. Wasser und 140 g Gips:
100 Teile Phosphorsäure	80 Teile Phosphorsäure	70 Teile Phosphorsäure[1])
100 Teile Phosphorsäure	93 Teile Phosphorsäure	84 Teile Phosphorsäure[2])

Eigene Versuche mit einem ausgesprochenen Sulfatwasser mit hohem Gipsgehalt (28 g CaO; 4 g MgO; 33,5 g SO_3; 7,4 g CO_2) ergaben, daß in dieser, nach dem Laboratoriumsmaischverfahren hergestellten Würze 60% Phosphorsäure gegenüber 100 in der unter Verwendung von destilliertem Wasser hergestellten enthalten waren.

Die Frage, in welchem Verhältnis die beim Maischen in Lösung gehende Phosphorsäure gegenüber der bei Ausschluß der Enzymtätigkeit in Wasser löslichen steht, und wie sich anorganische und organische Phosphorsäure beim Maischen verändert, studierten Bleisch und Wenzel[3]) unter Hinzuziehung eines ausgesprochenen Karbonatwassers. Sie fanden, in Bestätigung der vorhergehenden Untersuchungen, daß in den, nach dem Laboratoriumsmaischverfahern hergestellten Würzen, welche mit Hopfen gekocht wurden, von der Gesamtphosphorsäure in Lösung gegangen waren:

bei destilliertem Wasser 71%
bei dem Sulfatwasser 42%
bei dem Karbonatwasser 51%,

also bei destilliertem Wasser wieder der höchste Gehalt an Phosphorsäure vorhanden war, während bei Ausschaltung der Enzyme durch Behandlung mit Alkohol an Phosphorsäure gelöst wurden:

bei destilliertem Wasser. 41%
bei dem Sulfatwasser 29%
bei dem Karbonatwasser . . . . 49%.

Durch den Maischvorgang (Laboratoriumsmaischverfahren, darauffolgendes Kochen der Würze mit Hopfen) erhöhte sich der Gehalt an Phosphorsäure über den Gehalt an wasserlöslicher Phosphorsäure gemäß nachstehender Tabelle um:

[1]) Handbuch der Brauwissenschaft 1893.
[2]) Wochenschrift f. Brauerei 1904, S. 823.
[3]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1912, S. 445 ff.

	Destilliertes Wasser	Sulfat-wasser	Karbonat-wasser
Wasserlösliche Phosphorsäure im Malz (500 g)	1,863 g	1,339 g	2,214 g
Phosphorsäure in Würze .	3,157 g	1,853 g	2,280 g
Zunahme in Prozenten . .	69%	38%	3%

	Sulfatwasser g im hl	Karbonat-wasser: g im hl
Gesamtrückstand	232	24
Kalk (CaO).	80	7
Magnesia (MgO)	12	4
Schwefelsäure	112	0,4
Härtegrade	96,9	13

Mit den Säuren und sauren Salzen der Würze setzen sich die Wassersalze teils zu löslichen, teils zu unlöslichen Verbindungen um.

An organischen Säuren, bzw. deren Salzen sind in der Würze Milchsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, sei es in Form freier Säuren, sei es in Form von Salzen, namentlich der Erdalkalien, vorhanden. Sie sind es in erster Linie, welche mit den Wassersalzen, und vor allem mit den Karbonaten, in Reaktion treten.

Der größte Teil der Würzesalze entfällt indes auf die Phosphate des Kaliums, und davon wieder der größte Teil auf das primäre (saure), der kleinere auf das sekundäre (alkalische) Phosphat.

Die Karbonate wandeln das primäre in das sekundäre, und unter Umständen darüber hinaus in das tertiäre Kalzium-, Magnesium-, bzw. wenn Soda im Brauwasser vorhanden ist, in Natriumphosphat um. Es ist indes anzunehmen, daß die Umwandlung in die letzte (tertiäre) Form wegen der überwiegenden Mengen von primären Phosphaten nur selten stattfindet, zumal auch durch die Umsetzung der organisch sauren Salze mit den primären Phosphaten freie Säuren gebildet werden, welche die Bildung des tertiären Phosphates hemmen.

Die Umsetzung vollzieht sich gemäß folgenden Formeln:

1. $2\,KH_2PO_4 + CaCO_3 = CaHPO_4 + K_2HPO_4 + H_2O + CO_2$ [1]),
2. $4\,KH_2PO_4 + 3\,CaCO_3 = Ca_3(PO_4)_2 + 2\,K_2HPO_4 + 3\,H_2O + 3CO_2$.

Gleich den Umsetzungen mit dem Kalziumkarbonat vollziehen sich auch solche mit Magnesiumkarbonat. Quantitativ oder auch nur annähernd quantitativ verlaufen sie indes nicht. Mit der Verringerung der Karbonate verringern sich vielmehr auch die an den Umsetzungen beteiligten prozentualen Anteile.

[1]) Windisch, Wochenschrift f. Brauerei 1913, S. 514.

Während das sekundäre Kalziumphosphat unlöslich ausgeschieden wird, wandelt sich das sekundäre Magnesiumphosphat, welches in Lösung verbleibt, in der Hitze in das unlösliche tertiäre Phosphat um, das beim Abkühlen teilweise wieder der Aufspaltung in das primäre und sekundäre Magnesiumphosphat unterliegt.

Zur weitgehenden Beseitigung des beim Maischen und Würzekochen entstehenden tertiären Magnesiumphosphates wird es deshalb darauf ankommen, die Würze in heißem Zustand schon vom Trub, der das ausgefallene Phosphat mitgerissen hat, zu trennen.

Für die Abscheidung des ausgefallenen sekundären, bzw. tertiären Kalziumphosphates hat es keine Bedeutung, in welchem Zustand die Würze von dem Trub getrennt wird, da die Kalziumphosphate in der Hitze sowohl wie in der Kälte unlöslich sind, der beim Maischen aber ausgefällte phosphorsaure Kalk schon in den Trebern zurückbleibt.

Unter den Karbonaten ist Soda das schädlichste, da es in den Umsetzungen mit den Malzphosphaten ausschließlich nur lösliche sekundäre, bzw. tertiäre Phosphate bildet, und damit die größte säurevernichtende Wirkung ausübt. In der Stärke dieser Vernichtung ordnen sich die Karbonate von Kalzium- über Magnesium- zu Natriumkarbonat.

Die Umsetzungen des Gipses mit den Alkaliphosphaten verlaufen in der Richtung, daß gemäß nachstehenden Gleichungen neben Kaliumsulfat sich entweder unlösliches sekundäres Kalziumphosphat oder tertiäres Kalziumphosphat + primäres Kaliumphosphat bilden.

1. $K_2HPO_4 + CaSO_4 = CaHPO_4 + K_2SO_4$.

2. $4\,K_2HPO_4 + 3\,CaSO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 2\,KH_2PO_4 + 3\,K_2SO_4$.

Der Gips vernichtet alkalisch reagierendes sekundäres Phosphat, und trägt damit zur Erhöhung der Azidität bei. Ist neben Gips noch Kalziumkarbonat im Wasser vorhanden, so hängt es von dem Verhältnis von Karbonat zu Sulfat ab, ob eine Minderung oder Erhöhung der Azidität eintritt. Je höher der Gipsgehalt über den Karbonatgehalt hinausgeht, um so mehr wird die schädliche Wirkung des Karbonats abgeschwächt und mehr und mehr in eine günstige (säureerhöhende) Wirkung umgewandelt (Tabelle S. 342).

Gips erhöht die Wasserstoffionenkonzentration, vermindert die Pufferung, verändert aber die Titrationsazidität so gut wie nicht. Die Karbonate vermindern die Wasserstoffionenkonzentration sowohl wie die Pufferung und die Titrationsazidität. Die Wirkung des Kalziumkarbonats bleibt dabei hinter der Wirkung von Magnesium- und Natriumkarbonat etwas zurück. Die Verminderung der Pufferung ist auf die Fällung von Phosphaten zurückzuführen, andererseits hat die Fällung der Phosphate eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration zur Folge, da sekundäres, alkalisch reagierendes Phosphat aus der Würze verschwindet.

Die Unterschiede, welche verschieden zusammengesetzte Wässer auf das ph, die Titrationsazidität und die Pufferung der Würze ausüben, werden durch die Gärung, durch welche in allen drei Punkten eine Erhöhung stattfindet, weitgehend ausgeglichen.

Aziditätsverhältnis in, aus gleichem Malz mit verschiedenen Brauwässern hergestellten Würzen[1]).

Art des Brauwassers g im hl	Gipswasser [2])	destilliertes Wasser	Kalzium-Karbon.-Wasser[3])	Magnes.-Karbon.-Wasser[4])	Natrium-Karbon.-Wasser [5])	Gipskarbon.-Wasser [6])
ph	5,61	5,73	6,10	6,21	6,22	6,07
Titrationsazidität[7]) im ph-Bereich 7,07—4,07 . . .	7,95	8,65	4,85	4,50	4,55	4,90
in den entsprechenden Bieren						
		4,01	4,98	4,93	5,04	4,94
		11,35	9,90	10,30	10,05	9,40

Nehmen an den Umsetzungen 1 Teil Karbonat und 2 Teile Gips teil, so vernichtet das Karbonat 2 Teile primäres Kaliumphosphat. Das entstehende sekundäre Kaliumphosphat wird aber wieder durch einen Teil Gips unschädlich gemacht. Der nun noch verbleibende zweite Teil Gips wirkt auf einen neuen Teil sekundäres Phosphat unter dessen Vernichtung ein. Es werden also zwei Teile primäres Kaliumphosphat aus der Würze entfernt, andererseits aber durch Umwandlung eines Moleküls sekundären Phosphates eine entsprechende Verringerung der Alkalität hervorgerufen. Ist das Verhältnis von Karbonat zu Sulfat 1 : 4, so werden vier Teile sekundäres Kaliumphosphat beseitigt, und zwei Teile primäres Phosphat neu gebildet, so daß das, was durch das Karbonat entfernt wird, sich aus der Umwandlung des sekundären Phosphates wieder nachbildet, und damit eine Einbuße an Azidität nicht eintritt.

Was das Ausmaß der Umsetzungen und die Ausfällung von Kalk bei Kalziumkarbonat und Kalizumsulfat indes anbetrifft, so ist die fällende Wirkung des Kalziumkarbonats größer als die des Sulfats.

---

[1]) Windisch und Kolbach, Wochenschrift f. Brauerei 1926, S. 423 ff.

[2]) entsprechend einem Kalziumsulfatgehalt von 25 g im hl.

[3]) 25 g im hl.

[4]) 21,1 g im hl.

[5]) Sodagehalt von 26,5 g im hl.

[6]) 16 g Kalziumkarbonat und 7,6 g Magnesiumkarbonat und 25 g Gips.

[7]) ccm $\frac{n}{10}$ Natronlauge.

Daß die Umsetzungen nur unvollständig vor sich gehen, erhellt schon aus früheren Versuchen von Bleisch und Wenzel, auch aus eigenen, wonach bei Verwendung gipsreicher Brauwässer ein um das Mehrfache höherer Gehalt an Kalk gegenüber der Verwendung von destilliertem Wasser gefunden wurde, was beweist, daß unter Umständen ein großer Teil des Gipses unverändert in der Würze verbleibt. Wenn für die Geschmacksunterschiede in wesentlichem Umfange die Aziditätsverhältnisse von Bedeutung sind, so kann dem Gips insofern eine günstige Wirkung zugeschrieben werden, als er ein Mittel bildet, das ph zu erhöhen, sofern nicht eine Gegenwirkung des Karbonats durch die Bildung alkalisch reagierenden, sekundären Phosphats vorhanden ist.

Bezüglich des Magnesiumsulfats liegen die Verhältnisse ähnlich denen des Gipses, nur daß das gebildete tertiäre Magnesiumphosphat nicht beständig ist, und sich teilweise wieder in das lösliche sekundäre Phosphat zurückbildet, wodurch sich die Aziditätserhöhung wieder abschwächt.

Was die Chloride anbetrifft, so entstehen Umsetzungen mit Natriumchlorid nur in der Richtung, daß indifferente Neubildungen auftreten, welche sich weder in Fällung äußern, noch die Azidität verändern. Kalziumchlorid verhält sich wie das Kalziumsulfat, auch bezüglich der aziditätsbegünstigenden Wirkung. Magnesiumchlorid besitzt indes die aziditätsfördernde Wirkung des Kalziumchlorides nicht, da das gebildete tertiäre Magnesiumphosphat zum Teil der Rückbildung in das lösliche sekundäre Phosphat unterliegt.

Durch das Dazwischentreten der organischen Salze bzw. Säuren, mit denen die Phosphate gleicherweise Verbindungen eingehen, werden die Umsetzungen zwischen den Wassersalzen und den Würzephosphaten, welche im praktischen Betrieb nicht so glatt verlaufen wie beim Reagenzglasversuch, noch weiter verzweigt. Namentlich sind es die Milchsäure, bzw. deren Alkali- und Erdalkalisalze, welche unter den organischen Säuren bzw. Salzen den Hauptbestandteil bilden, mit denen die Phosphate in Reaktion treten, was besonders durch die leichte Dissoziation der organischen Salze unterstützt wird. Dabei geht das primäre Kalziumphosphat in das sekundäre Kalziumphosphat, unter gleichzeitiger Bildung von primärem Kaliumphosphat und freier Milchsäure, über. Unter der Einwirkung der Milchsäure wird sekundäres Kaliumphosphat bei gleichzeitiger Bildung von Kaliumlaktat in primäres umgesetzt. Was für die Umsetzung mit dem primären Kalziumphosphat gilt, gilt auch entsprechend den Einschränkungen, welche sich bei den Umsetzungen zwischen den Würzephosphaten und den Magnesiasalzen des Wassers ergeben, für die Umsetzungen zwischen Kaliumlaktat und primärem Magnesiumphosphat. Die gegenseitigen Umsetzungen der Laktate mit den Phosphaten führen letzten Endes immer zur Ausscheidung von sekundärem Kalziumphosphat und freier organischer Säure, was der Azidität der Würze zugute kommt.

Wie die Umsetzungen auch verlaufen, sei es zwischen den Wassersalzen und den Phosphaten der Würze, sei es zwischen ersteren und den organischen Säuren, bzw. Salzen, sei es zwischen den Phosphaten und Laktaten der Würze, sie führen alle direkt oder über Zwischenglieder hinweg zur Ausfällung von Phosphaten und zur Minderung des Phosphorsäuregehaltes der Würze. Je nach der Art und Menge der in Frage kommenden Salze im Wasser ist die Minderung eine stärkere oder schwächere. Kalksalze üben dabei die stärkste Wirkung aus, und von ihnen wieder das Kalziumkarbonat, welches indes an die fällende Wirkung des Gipses in der Praxis maximal nicht heranreicht, da Gips im Wasser in erheblich größeren Mengen vorkommen kann als Kalziumkarbonat.

d) Die Mineralbestandteile der Würze als Hefenahrung.

Wenn man bedenkt, daß in den Fällen, in welchen sehr karbonat- bzw. gipsreiche Wässer verwendet werden, Minderungen im Phosphorsäuregehalt vorkommen können, welche 30—40% gegenüber dem bei destilliertem Wasser sich ergebenden Phosphorsäuregehalt betragen, so wird mit Recht die Frage aufgeworfen werden müssen, ob dadurch nicht eine so erhebliche Herabsetzung hervorgerufen werden kann, daß sie eine nachteilige Einwirkung auf die Hefe zur Folge hat.

Demgegenüber ist aber zu berücksichtigen, daß die Hefe unter den Bedingungen der für die Bierherstellung angewendeten Gärverfahren, bei welchen die Hefe sich im Mittel auf das Vierfache vermehrt, zum Aufbau der Zellen nur etwa 12—13% von der in der Würze vorhandenen Gesamtphosphorsäure verbraucht. Da sie dabei volle Ernährung erfährt, aber auch infolge der Entwicklungshemmung durch die kalte Gärtemperatur und durch die auf die Ausnutzung der Nährstoffe in keiner Weise eingestellte Gärführung bei der geringen Vermehrung nur einen Teil der assimilierbaren Bestandteile hat aufnehmen können, so kann kein Zweifel darüber bestehen, daß der übrigbleibende Teil an Phosphaten nicht einen nicht ausnutzbaren Rest darstellt, sondern einen Überschuß, welcher für den Hefeaufbau unter günstigeren Bedingungen hätte nutzbar gemacht werden können. Die Ausfällung der Phosphorsäure, wie groß sie auch sein mag, kann somit auf keinen Fall zu einem Mangel für die volle Ernährung der Hefe führen.

Daß daran auch kein Zweifel sein kann, ist auch aus den Vorgängen im praktischen Betrieb zu entnehmen. Von jeher waren Brauereien, welche mit ausgesprochenen Sulfatwässern von hohem Gipsgehalt arbeiteten, die begehrtesten Lieferanten hochvergärender Stellhefen. Eine bekannte Tatsache ist es auch, daß die Münchener Brauereien in ihren aus ausgesprochenen Karbonatwässern hergestellten Würzen ausgezeichnete Hefen ziehen, welche mit Vorliebe von den mit weichen Wässern arbeitenden Pilsner Brauereien als Stellhefen benutzt werden. In beiden extremen Fällen handelt es sich um Hefen, welche in Würzen mit stark

vermindertem Phosphorsäuregehalt gezogen werden. Nichts beweist mehr als diese praktische Bewährung, daß auch eine noch so erhebliche Phosphorsäureverminderung durch Benutzung gipsreicher Wässer der Hefe nicht nachteilig ist. Nicht der hohe Phosphorsäuregehalt ist es, welcher für die Erzeugung hochvergärender, vollernährter, festsitzender Stellhefe die ausschlaggebendsten Bedingungen schafft, — da Würzen, wenn sie ausschließlich aus Malz bereitet werden, stets ausreichend mit Phosphorsäure versorgt sind — sondern mehr ein reichlich hoher Kalkgehalt in Verbindung mit angemessenem Gehalt an Kieselsäure und Magnesia. Wenn hieran Mangel ist, bzw. zwischen ihnen kein richtiges Verhältnis besteht, dann vor allem verschlechtern sich die Nährstoffbedingungen und führen zur Entartung verschiedenster Form und Stärke. Das wird ersichtlich, wenn der Blick auf Brauereien gelenkt wird, welche mit besonders weichem Brauwasser, und infolgedessen mit sehr phosphorsäurereichen Würzen arbeiten. Trotz des hohen Phosphorsäuregehaltes schafft hier die Würze gerade im Hinblick auf den niedrigen Kalkgehalt nicht die günstigen Bedingungen, welche zur Züchtung gut ernährter, gärkräftiger, in normaler Weise sich aus dem Bier ausscheidender, gut absitzender Hefe erforderlich sind, so daß verhältnismäßig schnell Entartung eintritt, und zwecks Auffrischung der Stellhefe neues Saatgut bezogen werden muß, das dann mit Vorliebe aus solchen Brauereien entnommen wird, welche mit kalkreichen Wässern arbeiten.

Im Unterschied zum Kalk, der in seinem Mindestbetrag wesentlich unter dem Mindestbetrag der Magnesia zurückbleiben kann, und in solchen Fällen unter Umständen nicht zu normaler Entwicklung der Hefe ausreicht, entsteht selbst im Mindestgehalt der Magnesia kein Mangel für eine volle Ernährung. Erfährt der Kalkgehalt, welcher aus dem Malz in Lösung geht, keinen Zuwachs mehr durch das Brauwasser, so daß er nur 1—2% der Asche beträgt, wie es bei Verwendung von destilliertem Wasser, bzw. sehr weichem Wasser, unseren Untersuchungen zufolge vorkommen kann, so ist nach Beobachtungen aus der Praxis leicht die Möglichkeit gegeben, daß infolge davon Entartungen bei der Hefe entstehen.

Seyffert[1]) z. B. beschreibt eine solche ungünstige Einwirkung auf die Hefe in kalkarmen Würzen, welche sowohl in Fällen eintrat, wo Stellhefe aus anderen Brauereien eingeführt, als auch dann, wenn Hefe im Reinzuchtapparat herangezüchtet wurde. Ganz auffällig war sogar der Versuch, bei welchem durch Dialyse der Kalk vollständig aus der Würze entfernt wurde. Hier entstand die stärkste Entartung, die sich unter anderem auch in der Bildung von Schaumgärung äußerte. Als dann dem Maischwasser, welches nur 1,3 g Kalk im Hektoliter enthielt, nun aber 10 g Gips zugesetzt wurden, und damit der Kalkgehalt

[1]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1896, S. 318.

der Würze von 1,6% in der Asche sich angemessen erhöhte, oder gar zum Weichwasser in der Mälzerei ein Gipszusatz erfolgte, nahm die zur Staubform, schlechter Vermehrung, schlechtem Absitzen und teilweis zur Auftriebbildung entartete Hefe wieder normale Eigenschaften an, zeigte Grieselung, gute Vermehrung, gutes Absitzen, und zufriedenstellende Gärungserscheinungen. Die günstige Wirkung des Gipsens trat auch im Kalkgehalt der Hefenasche zutage, welche eine Steigerung von 0,8% bis auf 3,7% aufwies.

Eine ähnliche günstige Wirkung beobachteten auch F. Hayduck und Schücking[1]) bei kohlensaurem Kalk, wovon größere Mengen der Würze zugesetzt, zur Beschleunigung der Gärung, Verstärkung des Bruches und fester Ablagerung der Hefe führten, deren Kalkgehalt zugleich damit eine erhebliche Zunahme erfahren hatte.

Wie ein Mangel an Kalk für die Entwicklung der Hefe schädlich ist, so kann es auch unter Umständen ein Überschuß sein. Es scheint mir das aus Erscheinungen aus dem Erntejahr 1911 hervorzugehen. Besonders auffällig waren die Entartungserscheinungen bei den aus frischen Malzen hergestellten Würzen. Sie zeigten einen ungewöhnlich hohen Kalkgehalt, welcher bis auf 0,026, ja in einem besonders krassen Fall bis auf 0,038 g in 100 ccm Würze anstieg. Ungewöhnlich hoch war die Vergärung. In vielen Betrieben wurde schon im Gärkeller die Endvergärung erreicht, die Hefe kam aber dabei nicht zum Absetzen, sondern verblieb im Schlauchbier. Die Gewinnung von Stellhefe war unmöglich.

Erst nach und nach, mit zunehmender Nachreife der Gerste auf dem Lager gestalteten sich die Verhältnisse günstiger, und wurde das Verhalten der Hefe normalen Verhältnissen ähnlicher.

An Magnesia kann kein Mangel entstehen. Ist aber der Magnesiagehalt hoch, so fördert er Flockenbildung, und ist ein ausschlaggebendes Mittel zur Bildung von Bruchhefe.

Berücksichtigt man die Nachteile des zu niedrigen, bzw. des zu hohen Kalkgehaltes und den für die Herstellung hoch vergorenen hellen Bieres nicht gerade günstigen Einfluß des zu hohen Magnesiagehaltes, so läßt sich die Auffassung Löws von der Ernährung der Körnerfrüchte auch auf die Ernährung der Hefe übertragen, für welche die günstigsten Bedingungen dann gegeben sein dürften, wenn sich das Verhältnis von Kalk zu Magnesia wie 1 : 1 stellt. Verschiebt es sich zu sehr nach der einen oder anderen Richtung, so kann es leicht zum Auftreten von Entartungen mehr oder weniger erheblicher Art führen. Voraussetzung für normale Ernährung und Auftreten normaler Gärungserscheinungen ist aber auch, daß der Phosphorsäuregehalt in der Würze in einem angemessenen Verhältnis zu Kalk und Magnesia steht.

---

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1908, S. 241 ff.

Daß die Mineralbestandteile der Würze sowohl an Kali, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure als auch an Kieselsäure, ganz seltene Ausnahmen abgerechnet, für die Ernährung der Hefe nicht nur voll ausreichen, sondern in sehr großem Überschuß vorhanden sind, wird aus dem Vergleich zwischen der Zusammensetzung der Würze einerseits, und der Zusammensetzung der Hefe, unter Berücksichtigung der Hefenernte andererseits, deutlich erkennbar. Durch die Neubildung von Zellen werden

an Phosphorsäure		12,6%,
an Kalk und Magnesia	je	6,0%,
an Kieselsäure.		0,64%

verbraucht. Es bleibt also ein derartig übergroßer Überschuß zurück, daß eine um das Vielfache größere Hefenernte erreicht werden könnte, wenn Bedingungen innegehalten würden, unter denen die Neubildung von Hefezellen die günstigsten Ernährungsverhältnisse findet, wie es bekanntlich bei der Preßhefefabrikation der Fall ist.

IV. Die Mineralstoffe im Hefeorganismus.

Der Mineralstoffgehalt der Hefe bewegt sich, abgesehen von anormalen Fällen, nach eigenen Untersuchungen von zahlreichen Hefen zwischen 7,0 und 10,4% (siehe Tabelle 348/49).

Von Einfluß auf die Höhe desselben ist die Vorzüchtung und die Art der Hefe sowie die Zusammensetzung der Würze und die Gärführung.

Wird durch die Vorzüchtung und Gärführung das Wachstum nicht übermäßig angeregt, und Hefe mit Bruchcharakter verwendet, dann sind Bedingungen gegeben, welche bei normaler Beschaffenheit der Würze zu reichlicher Aufnahme von Mineralstoffen führen, während die Vorzüchtung bei hohen Temperaturen unter starker und anhaltender Lüftung, desgleichen Gärführung mit starker Lüftung und Verwendung hochvergärender, nicht flockender Rassen die Mineralstoffaufnahme zurückhält. Einige besonders typische Beispiele mögen als Erläuterung hierzu dienen. Eine Hefe wurde a) bei niedrigen Temperaturen und unter mäßiger Lüftung herangezüchtet. Sie hatte einen Mineralstoffgehalt von 9,1%. Dieselbe wurde b) unter ständiger Luftzufuhr bei 23—25° C herangezüchtet. Sie hatte einen Mineralstoffgehalt von 7,1%. Die kalt herangezüchtete erwies sich als eine gute Stellhefe, die sich in normaler Weise aus dem Bier ausschied, normale Vergärung erzeugte; die warm vorgezüchtete lieferte eine nur wenig bzw. selten befriedigende Stellhefe. Obgleich von einer gut flockenden Rasse abstammend, verlor sie sofort die Fähigkeit normaler Vergärung und Bruchbildung, die sie beide selbst nach vielfacher Führung im Betrieb nicht oder nur unvollständig wieder zurückerhielt. Eine andere, c) wurde zur Dünnbierbereitung in 2%iger Würze bei 10—12° C geführt

Tabelle

In 100 Gewichtsteilen der Hefetrockensubstanz wurden gefunden:

Bei Hefen aus	Mineralbestandteile	Phosphorsäure (P_2O_5)	Kalk (CaO)	Magnesia (MgO)	Stickstoff (Eiweiß)	Kieselsäure SiO_2	Schwefelsäure SO_3	Chlor
Obergärige								
14%iger Würze	10,1	5,12	—	—	51,2			
12 „ „	7,1—9,6	3,83—4,61	0,13—0,18	0,47—0,63	47,5—66,3			
6 „ „	9,0	5,58	0,21	0,49	68,9			
3 „ „	7,0—9,72	4,97—5,67	—	—	59,1—63,1			
2 „ „	7,8—9,1	4,82—5,88	0,09—0,34	0,39—0,67	55,7—66,7			
2 „ „ (stark abweichender Fall)	4,6	2,8	0,33	0,26	55,2			
Würze nicht bekannter Stärke	7,3—9,8	—	—	—	56 —74			
Untergärige								
Hefen aus 12- bis 14%igen Würzen . .	6,8[1])—10,2	3,79—5,08	0,07—0,84	0,32—0,63	56,2—69,6			
(stark abweichender Fall)	5,2[2])	—	—	—	—			
6 %iger . . .	7,2— 9,0	5,3 —5,4	0,03—0,42	0,42—0,53	65,5—67,1			
3,5 „ . . .	7,6—10,4	4,7 —6,9	0,08—0,47	0,32—0,46	59,3—63,6			
3,0 „ . . .	7,6	5,0	0,18	0,38	56,7			
2,0 „ . . .	7,8	4,8	0,23	0,39	56,8			
Mindest- und Höchstgehalt	4,6—10,4	2,8 —6,9	0,03—0,84	0,26—0,63	47 —74	0,025 bis 0,092	0,008 bis 0,061	0,008 bis 0,056

und während der 48 stündigen Gärung periodisch stundenlang mit einem Lüftungsapparat gelüftet, was zur Folge hatte, daß eine ungewöhnlich weitgehende Verarmung an Mineralstoffen eintrat, die bis auf 4,67% der Hefetrockensubstanz herabsanken. Merkwürdig war aber dabei, daß trotzdem die Verwendungsfähigkeit der Hefe keineswegs beeinträchtigt war, so daß sie dutzende von Malen geführt werden konnte.

In der Hochschulbrauerei, Berlin, wurden längere Zeit die Reinhefen im Lindnerschen und Hansen-Kühle-Apparat bei 25° C gezüchtet. Eine hochvergärende „K" wurde neben einer niedrig vergärenden „D" geführt. Der Mineralstoffgehalt betrug nach Untersuchungen, welche sich auf verschiedene Jahre erstreckten, bei „K" 7,2—8,4; bei „D" 6,9—7,5 g. Er war bei beiden verhältnismäßig niedrig, immer niedriger bei „D", der niedrig vergärenden Hefe. Die Klärung und das Absetzungsvermögen waren bei beiden schlecht; die Hefen blieben staubig. Die Gärungen dauerten übermäßig lange. Die Ursache lag in der Warmzüchtung im Reinzuchtapparat bei gleichzeitiger starker Lüftung. Eine eingeführte Rasse „L", in anderer Weise (kalt) vorgezüchtet, zeigte einen Mineralstoffgehalt von 8,6—8,9 g; im Gegensatz zu

[1]) Die Hefe war eine schlechte Stellhefe. Sie lag suppig im Bottich, war ohne jeden Bruch, träge in Gärung und gab völlig unzureichende Vergärung.

[2]) Die bei [1]) angeführten Eigenschaften bei der Gärung waren hier noch stärker ausgeprägt.

In 100 Teilen der Asche wurden gefunden:

	Phosphorsäure	Kalk	Magnesia	Kali	Kieselsäure	Schwefelsäure	Chlor
Stellhefen.							
	—	1,80—2,06	6,4 —7,4				
12 %iger Würze	47,8—53,8	2,38	5,49				
6 „ „	62,1	—	—				
	—	0,69—7,03	4,49—6,78				
2 „ „	58,1—67,7	—	—				
	—	—	—				
	—	—	—				
Stellhefen.							
aus 12- bis 14%igen Würzen	46,9—58,07	0,80—11,3	4,4 —6,8				
	—	—	—				
6 „ „	60,2—73,5	0,38—5,87	4,6 —7,3				
3,5 „ „	60,1—68,3	0,79—5,7	3,0 —5,6				
3 „ „	61,7	2,9	5,0				
2 „ „	65,3	2,3	4,9				
Mindest- und Höchstgehalt	47 —73	0,4 —11,3	3,0 —7,4	28—40	0,28—0,73	0,09—0,74	0,10—0,65

„K" und „D" eine schnelle Angärung, gute Klärung, Flockung, gutes Absetzungsvermögen, und die Vergärung verlief schnell bei hohem Vergärungsgrad. Sie war eine ausgezeichnete Stellhefe. In der Folge wurden dann auch die Hefen in der Hochschulbrauerei nur bei niedrigen Temperaturen in den Reinzuchtapparaten gezüchtet und die Reinhefe-Stammkulturen aller Art, besonders auch die der Sammlung des biologischen Laboratoriums der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin, aus welcher die zum Versand gelangenden Stellhefe-Rassen ausgewählt werden, in einem ständig auf etwa 10 ° C gehaltenen Raum aufbewahrt.

Die Folgen der verschiedenartigen Heranzüchtung zeigten sich auch im Eiweißgehalt. Die niedrig vergärende, staubige Hefe „D" besaß einen

Eiweißgehalt von . . . . . 52—60%
die hochvergärende, staubige Hefe „K". . . . 57—63%
die hochvergärende, bruchbildende, und schnellvergärende Hefe „L" . . . . . 62—65%.

Im allgemeinen sind Hefen mit abnorm niedrigem Mineralstoffgehalt, wie er vereinzelt vorkommen kann, und namentlich bei Würzen aus notreif gewordenen Gersten bzw. den daraus bereiteten Malzen, vorgekommen ist, mangelhafte Stellhefen, die sich nicht gut aus dem Bier absondern und lose liegen. Teils, und zwar in den wenigsten Fällen,

sind sie dabei träge in der Gärung und geben unzureichenden Vergärungsgrad, teils, und das in den weitaus meisten Fällen, von ungewöhnlich energischem Gärvermögen, so daß sie den Zucker bei der Bottichgärung vollständig vergären, ohne besonders durch mechanische Mittel, oder künstlich zugesetzte Reizmittel angeregt zu sein.

Stark bruchbildende Hefen sind fast immer mineralstoffreich. So fand sich der höchste, auch in den Tabellen angeführte Gehalt an Mineralbestandteilen, bei sehr bruchstarken Hefen. Aber auch Staubhefen können mineralstoffreich sein, was meist von Jahrgangseigenarten der Gerste, je nach dem wie sie sich unter den herrschenden Witterungsverhältnissen ernährt hat, abhängt. Andererseits hat man mineralstoffarme Hefen, welche Bruchcharakter besitzen, nicht festgestellt, so daß man den Satz aufstellen kann, daß Bruchbildung auf jeden Fall mit einem hohen Gehalt an Mineralstoffen Hand in Hand geht[1]).

Die Abhängigkeit des Lebenszustandes der Hefe von dem Mineralstoffgehalt und von dem Verhältnis der einzelnen Bestandteile zueinander konnte auch aus eigenen Versuchsanstellungen nachgewiesen werden, bei welchen Malzschrot durch entsprechende Siebung in Mehl, Grieß und Spelzen zerlegt, und einmal aus Mehl, sodann aus Mehl und Spelzen, ferner aus Grieß allein, und dann aus Grieß und Spelzen eine Würze nach dem Kongreßmaischverfahren hergestellt und in derselben Hefe gezüchtet und diese verschiedene Male hintereinander weitergeführt wurde. In der Würze aus Mehl, welche den geringsten Gehalt an Mineralstoffen aufwies, formte sich die ursprünglich starke bruchgebende Hefe zur Staubhefe, in der aus Grieß + Spelzen hergestellten Würze, welche doppelt soviel Mineralbestandteile enthielt, zur grobflockigen Bruchhefe.

Von den Mineralstoffen sind 45—73% Phosphorsäure, die zum größten Teil durch Ammoniak ausfällbar (anorganisch an Alkalien und Erdalkalien gebunden), zum Teil organisch gebunden ist, und 28—40% Kali (K_2O). Phosphorsäure und Kali sind die hauptsächlichsten Baustoffe anorganischer Natur für die Hefe (siehe Tabelle II u. III S. 351).

Der Kalkgehalt schwankt zwischen 0,4 und 11%, der Magnesiagehalt zwischen 3,0 und 7,3%.

Die Rolle des Kalkes ist nach verschiedenen Richtungen hin von Bedeutung. Man weiß, unter anderem, aus den Untersuchungen Delbrücks, F. Hayducks und Hennebergs, daß der Kalk entgiftend wirkt.

Von Interesse ist die Beobachtung, daß die Bruchhefen, wie bei unter- und obergärigen ermittelt wurde, nicht nur unter gleichen Verhältnissen weniger Kalk aufnehmen als die Staubhefen, sondern im allgemeinen auch am kalkärmsten sind. Die Spannung im Kalkgehalt kann unter Umständen so weit gehen, daß die niedrigsten Werte

[1]) Nach unseren Untersuchungen war der Mineralstoffgehalt bei Bruchhefen 8,2—10,4 g, bei Staubhefen 4,6—9,5 g in Trockensubstanz.

Tabelle II.
Kalkgehalt.

Hefen aus	In 100 g der Hefentrockensubstanz wurden gefunden:	
	Bruchhefen	Staubhefen
12—14%igen Würzen	0,34—0,69 g	0,31—0,84 g
6%igen Würzen	0,07—0,22 g	0,38—0,50 g
4%igen Würzen (Dünnbier)	0,03—0,47 g	
	In 100 g der Asche	
12—14%igen Würzen	3,7—7,4 g	4,2—11,3 g
6%igen Würzen	0,8—2,6 g	4,6—6,1 g
4%igen Würzen (Dünnbier)	0,4—4,3 g	

Tabelle III.
Magnesiagehalt.

Hefen aus	In 100 g der Hefentrocken-Substanz wurden gefunden:	
	Bruchhefen	Staubhefen
12—14%igen Würzen	0,42—0,63 g	0,32—0,62 g
6%igen Würzen	0,50—0,57 g	0,40—0,45 g
4%igen Würzen (Dünnbier)		0,32—0,55 g
	In 100 g der Asche:	
12—14%igen Würzen	4,6—6,8 g	4,4—6,5 g
6%igen Würzen	5,5—6,6 g	5,0—5,4 g
4%igen Würzen (Dünnbier)		3,0—7,3 g

bei Bruchhefen, welche man in den Fällen findet, in welchen Karbonatwasser zur Herstellung der Würze verwendet wird, nur $^1/_{20}$—$^1/_{28}$ der höchsten Kalkwerte der Staubhefe betragen. Nicht minder bemerkenswert ist aber die Beobachtung, daß die Staubhefen aus den Würzen der Malze des sehr trockenen Jahres 1911, worauf schon an anderer Stelle hingewiesen wurde, bei völliger Entartung, bis 11% Kalk in der Asche aufgenommen hatten.

Ohne Zweifel hängt die verschiedene Kalkaufnahme mit der Zusammensetzung der Würze, bzw. Menge und Bindung des Kalkes zusammen, denn es ist festgestellt, daß in kalkreichen Würzen kalkreiche Hefen, und umgekehrt in kalkarmen Würzen kalkarme Hefen entstehen. Es sei u. a. auf Seyffert sowie auf F. Hayduck und Schücking[1])

[1]) Hayduck und Schücking, Wochenschrift f. Brauerei 1908, S. 241 f.

verwiesen. Wenngleich zwar keine weiteren Bestätigungen aus der Praxis über Fälle dieser Art vorliegen, so beanspruchen sie doch großes Interesse, und lassen sich auch in ihren Entstehungsmöglichkeiten aufklären, wie sich aus von mir angestellten Versuchen mit künstlichen Nährlösungen ableiten läßt, deren Ergebnisse die Annahme wahrscheinlich machen, daß die Vorbedingungen für solche Entartungserscheinungen dann gegeben sind, wenn nicht nur großer Kalkmangel, sondern gleichzeitig großer Peptonmangel vorliegt.

	Untergärige Hefe	Obergärige Hefe [1])
Phosphorsäuregehalt in 100 Teilen Hefetrockensubstanz	3,79— 6,90%	3,83— 5,88%
Phosphorsäuregehalt in 100 Teilen der Hefenasche	46,9 —73,5%	47,8 —67,7%

Die Bruchhefen enthalten mehr Phosphorsäure als die Staubhefen.

Von Bedeutung scheint die Art der Phosphorsäurebindung auch für den Bruch- und Staubcharakter zu sein. Wenigstens ergaben Untersuchungen, daß auch wieder die Bruchhefen im allgemeinen einen höheren, die Staubhefen einen niedrigeren Gehalt an beim Kochen in Lösung gehender, anorganisch gebundener Phosphorsäure aufweisen.

Tabelle IV.

Durch Kochen lösliche Phosphorsäure.

	In 100 g der Hefentrocken-Substanz wurden gefunden:	
	Bruchhefen	Staubhefen
Gesamtlösliche Phosphorsäure	4,2 —4,7 g	2,8 —3,9 g
Lösliche organisch gebundene Phosphorsäure	1,46—2,7 g	1,03—2,41 g
Lösliche anorganisch gebundene Phosphorsäure	1,46—3,22 g	1,26—2,60 g

Die Phosphorsäure hat größte Bedeutung als Nährstoff für die Hefe und Spaltung des Zuckers. Nicht minder haben die Phosphate in der Würze eine Bedeutung für die Fettbildung. Auch auf diese

[1]) Schönfeld und Rommel bzw. Hardeck, bzw. Hirt, bzw. Ohlmann, bzw. Schönfelder, bzw. Krumhaar. Wochenschrift f. Brauerei 1906, 1909, 1910, 1914, 1918.

wirken sie fördernd. In der Form des phosphorsauren Kohlehydratesters bildet die Phosphorsäure ein Zwischenprodukt im Gärungsvorgang. Im Koenzym der Zymase stellt sie einen wichtigen Bestandteil dar.

Die freien Phosphate der Würze sind für die Gärung unbedingt erforderlich. Sie wandern durch die Zellmembran in das Innere, und verestern sich mit dem Zucker zu Hexosephosphat ($C_6H_{10}O_4(PO_4R_2)_2$ Harden und Young). Die Veresterung ist von einer alkoholischen Gärung begleitet. Im Fortgang der Veresterung wirkt dann aber die Phosphatase entgegen, welche die organisch gebundene Phosphorsäure aus dem Kohlehydratester wieder frei macht. ($C_6H_{10}O_4(PO_4R_2)_2 + 2\,H_2O = C_6H_{12}O_6 + 2\,PO_4HR_2$.) Das frei gewordene Phosphat tritt mit dem Zucker dann wieder zum Ester zusammen, worauf von neuem die Aufspaltung einsetzt, was sich so lange vollzieht, als der Gärungsvorgang andauert.

V. Die Mineralstoffe im Bier.

Im Bier finden sich die Mineralbestandteile um einen entsprechend verminderten Anteil wieder. Die Verminderung ist eine geringe. Der größte Teil entfällt auf die Ernährung der Hefe, der kleinere Teil auf die Ausscheidung infolge kolloidchemischer Vorgänge. Die durch das Brauwasser hervorgebrachten Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung der Würze wirken sich bis zu einem gewissen Grade auch in der Zusammensetzung des Bieres aus. Hoher Gipsgehalt, welcher der Würze viel Kalk zuführt, desgleichen hoher Magnesiagehalt und Schwefelsäuregehalt treten im Bier ebenfalls wieder in entsprechend hohen Anteilen auf. Nicht minder trifft das für die Kieselsäure zu, so daß es möglich ist, unter gewissen Verhältnissen aus der Zusammensetzung des Bieres einigermaßen zutreffende Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des für die Herstellung benutzten Wassers zu ziehen, wie z. B. aus nachstehender Tabelle erkennbar wird, und von Lüers[1]) in einer späteren Arbeit bestätigt wird (siehe Tabelle S. 354).

VI. Zusammenfassung.

In der Gerste sind die Mineralbestandteile teils in löslicher, teils in unlöslicher Form, teils organisch, teils anorganisch gebunden, vorhanden. Von der Phosphorsäure kann mehr als die Hälfte löslich sein; an Erdalkalien gebundene Phosphorsäure fehlt indes. Als besondere Form tritt sie als Kalzium-Magnesium-Kohlehydrat-Phosphorsäure-Ester (Phytin) in der Spelze auf. Unter der Wirkung der Phytase nimmt beim Mälzen der Gehalt an löslicher Phosphorsäure und an anorganischer

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1925, S. 151.

Mineralbestandteile im Bier[1]).

In 100 Gewichtsteilen Bier.

Zusammensetzung des Wassers			CaO	MgO	SO_3	P_2O_5	SiO_2
$CaSO_4$ im hl	$CaCO_3$ im hl	$MgCO_3$ im hl					
g	g	g	%	%	%	%	%
42,38	9,76	6,09	0,0129	0,0178	0,0083	0,060	0,014
52,14							
11,91	24,97	—	0,0082	0,0111	0,0025	0,070	0,022
36,88							
18,5	14,9	3,5	0,0077	0,0173	0,0046	0,072	0,022
33,4							
8,5	18,4	3,5	0,0063	0,0125	0,0027	0,062	0,020
26,9							
5,0	8,8						
13,8		1,3	0,0063	0,0115	0,0017	0,062	0,020

Phosphorsäure durch Bildung von Erdalkaliphosphorsäure zu. Inwieweit das Phytin sich dabei verändert, ist wegen der widersprechenden Angaben in der Literatur strittig.

Die Erdalkalien (Kalk und Magnesia), wie auch Kalium, kommen im Malz in der Form der organisch sauren, bzw. als organische Verbindungen, wie der anorganischen Salze vor. In ersterem Falle sind sie hauptsächlich als Laktate, in geringen Mengen wohl auch als Oxalate, Saccharate u. a. gebunden. In letzterem Falle als Phosphate, weniger als Chloride und Sulfate. Sie sind teils direkt löslich, teils werden sie durch enzymatische Einwirkungen erst in Lösung gebracht. Sie setzen sich untereinander, auch mit den Gerb- und Bittersäuren des Hopfens, besonders aber mit den Wassersalzen um. Dabei entstehen die entsprechenden Salze entweder ohne oder mit Ausscheidungen von Kalzium- und Magnesiumphosphaten. Führen einerseits die Umsetzungen zwischen den Würzesalzen untereinander zur Erhöhung der Azidität, so verursachen die Umsetzungen mit den Wassersalzen eine Verminderung der Azidität und der Pufferung mit Ausnahme von den Fällen, in welchen nur Kalziumsulfat allein oder in einem, über eine gewisse Grenze hinausgehenden Überschuß, gegenüber dem Kalziumkarbonat vorhanden ist.

Der Kalk wird aus dem Malz nur teilweise durch das Maischverfahren in Lösung gebracht. Von der Art des Maischens ist es dann wieder abhängig, ob die Lösung unter der Einwirkung von Enzymen eine mehr oder weniger weitgehende wird. Zum Beispiel hat längeres Vormaischen und längeres Halten bei optimalen Eiweißabbautemperaturen eine stärkere Lösung der Salze zur Folge.

[1]) Schönfeld und Sokolowski, Wochenschrift f. Brauerei 1913, S. 99.

Mit der Abnahme der Erdalkalien vollzieht sich auch eine Fällung der Phosphorsäure. Während die Kalziumphosphate nicht wieder rückwärts löslich sind, tritt beim tertiären Magnesiumphosphat eine teilweise Rückbildung in lösliches sekundäres Phosphat beim Abkühlen ein, weshalb es vorteilhaft ist, die heiße Würze schon von dem Trub, in welchem sich die Phosphate in ausgeschiedenem Zustand befinden, zu trennen. Eine teilweise Lösung des ausgeschiedenen Kalziumphosphates kann indes durch Einwirkung freigemachter Milchsäure erfolgen, was zum Beispiel beim Läutern über die Treber, in welchen sich das Kalkphosphat abgesetzt hat, geschieht.

Während durch Verwendung von Kalk- und Magnesiasalzen im Brauwasser eine Abnahme von Phosphorsäure erfolgt, aber eine ungünstige Wirkung auf die Hefe damit nicht hervorgebracht wird, tritt andererseits eine Erhöhung des Kalk- und Magnesiumgehaltes ein, welche für die Hefe eher günstig als ungünstig ist.

Von den Chloriden bildet das Natriumchlorid nur indifferente Verbindungen, das Kalziumchlorid zeigt dagegen unter denselben Fällungen wie das Kalziumsulfat günstigen Einfluß auf die Azidität; Magnesiumchlorid hinwiederum nicht.

Die organischen Salze schaffen weitere Umsetzungsmöglichkeiten, führen aber letzten Endes immer zur Ausscheidung von sekundärem Kalziumphosphat und freier organischer Säure, und wirken damit aziditätserhöhend.

An dem Ausmaß der Wirkung gemessen haben die Kalksalze die stärkste Fällkraft. Besonders ist es das Kalziumkarbonat. Da es indes im Wasser in nicht so großen Mengen vorkommt als der Gips, so werden maximal die Ausfällungen von Phosphorsäure nicht durch das Karbonat, sondern durch das Sulfat hervorgebracht.

Die für die Hefe erforderlichen Mineralstoffe sind im Überfluß in der Würze vorhanden, Ausnahmen abgerechnet, was bez. des Kalkes bei Verwendung von zu weichem Wasser und kalkarmem Malz vorkommen kann. Die Hefe entartet, wird staubig und gibt schlechte Ernten. Reichliche Mineralstoffernährung, mit Ausnahme von Kalk, führt zur Ausbildung der Bruchform, unzureichende zur Entwicklung der Staubform. Der Verbrauch an Mineralstoffen für die Ernährung ist ein verhältnismäßig geringer und beträgt an Kalk und Magnesia etwa je 6%, an Phosphorsäure etwa 12—13%, an Kali etwa 10%.

Kapitel VIII.

Die chemischen Bestandteile der Hopfendolde und ihre Wandlung bei der Bierbereitung.

A. Die chemische Zusammensetzung des Hopfenzapfens.

In Prozenten der Trockensubstanz sind enthalten:

Mineralbestandteile		5,2— 9,2%
Eiweiß		12,0—24,0%
Gesamtharzgehalt		12,0—21,0%
Bittersäuren und Weichharze		9,0—18,5%
Hartharz [1]		2,0— 3,0%
Gerbstoff		2,0— 6,0%
Ätherisches Öl		0,4— 0,8%
Zucker, Zellulose, Pentosane, Pektine, Farbkörper (Chlorophyll), Wachs, Organische Säuren, Enzyme		Rest

Hopfen enthält geringe Mengen Wachs, Fett, organische Säuren, wie Zitronen-, Apfel- und Oxalsäure. Ranziger Hopfen enthält auch Baldriansäure, deren Entstehung auf Umbildung aus α-Bittersäure zurückzuführen ist. Neben geringen Mengen Zucker (bis zu 4%) und Pektinstoffen finden sich erhebliche Mengen Pentosane und Zellulose. Auch Diastase ist im Hopfen nachgewiesen. Besondere Beachtung verdienen die Säuren und sauren Salze, wegen der Schutzwirkung, welche sie für die Erhaltung der naturgrünen Farbe besitzen.

[1] Ältere Angaben, wonach der Gehalt bis 5% beträgt, sind nicht mehr zutreffend.

B. Anorganische Bestandteile.

Der Gehalt an anorganischen Bestandteilen bewegt sich in den Grenzen von 5,2 und 10,4% in Trockensubstanz. Auf 100 Teile der anorganischen Bestandteile bezogen entfallen:

auf Kali	20—44%,	in vereinzelten Fällen bis auf 12% zurückgehend,
auf Kalk.	13—24%,	in einzelnen Fällen auch wieder weniger,
auf Magnesia . . .	4,5—7%	
auf Phosphorsäure .	10—21%	
auf Kieselsäure . .	11—25%	
auf Schwefelsäure. .	3—5,5%	

Die ältere Auffassung, welche auf Grund von Hopfenanalysen und Bonitierungsergebnissen von einigen Seiten (B a r t h) vertreten worden ist, und dahin ging, daß steigendem Kaligehalt höhere Qualität entspräche, scheint nicht gerechtfertigt, wie namentlich aus späteren Untersuchungen R e m y s hervorgeht, welcher Qualität und Kaligehalt in kein festes Verhältnis zueinander zu bringen vermochte. Eine irgendwie nennenswerte Bedeutung haben die mineralischen Bestandteile beim Werdegang des Bieres kaum, da sie, falls sie überhaupt restlos in Lösung gehen würden, was bekanntlich nicht der Fall ist, nur 7% der Gesamt-Mineralbestandteile der Würze ausmachen.

C. Stickstoff.

Der Hopfen enthält 12—24% S t i c k s t o f f a l s E i w e i ß b e r e c h n e t, wovon normalerweise 30—40%, in vereinzelten Fällen auch weniger, in kochendem Wasser löslich sind, die teils zu der Gruppe der Albumosen, Peptone, Polypeptide und Aminosäuren gehören. Im einzelnen konnten festgestellt werden: Histidin, Betain, Cholin, Adenin und Hypoxanthin. Ein erheblicher Teil dieser dient der Hefe als Nahrung, tritt indes mengenmäßig gegen die durch die Würze gelieferten Stickstoffbestandteile wesentlich zurück. Bei Zugrundelegung einer Hopfengabe von 200 g je hl Würze und eines mittleren Stickstoffgehaltes des Hopfens von 3%, bzw. 18,75% Eiweiß, ist die Menge an löslichem Stickstoff, welche in die Würze übergeht, etwa 15 g (Eiweiß) je hl. Werden 60% davon als assimilierbar bezeichnet, was dem Gehalt an assimilierbarem Stickstoff in der Würze entspricht, so stehen 9 g Eiweiß je hl als Hefenahrung zur Verfügung. Von 60% des assimilierbaren Würzeeiweißes entnimmt die Hefe indes nur etwa die Hälfte. Da die Hefe für die Neubildung von Zellen etwa 135 g benötigt, verbleiben noch ebensoviel g (135 g) von assimilierbarem Würzeeiweiß unverbraucht.

Diesen insgesamt zur Verfügung stehenden 270 g stehen nur 9 g Hopfeneiweiß gegenüber, das sind 3,3%.

Wenn nun somit mengenmäßig die löslichen Hopfeneiweißbestandteile nur eine untergeordnete Rolle spielen, so ist doch auf Grund der Beobachtungen im praktischen Betrieb besonders als sicher anzunehmen, daß sie in bezug auf Anregung einen nicht zu unterschätzenden Wert besitzen, namentlich, wenn Hopfengaben, die das doppelte und mehr der oben angegebenen Menge betragen, zur Anwendung gelangen. Daß sie direkte Hefenährstoffe darstellen, bewies schon M. Hayduck an einer Reihe von Versuchen.

Die Praktiker haben aus dieser Erkenntnis oft genug Nutzen gezogen, wenn sie Hefen, welche in dunkler Würze in der Gärkraft nachließen, in kräftig gehopfte helle Würzen überführten, um, wie der Erfolg auch jedesmal lehrte, Vermehrung und Gärkraft anzuregen.

Der aus dem Hopfen in die Würze übertretende Gehalt an Stickstoff ersetzt mengenmäßig im allgemeinen den durch Koagulation aus der Würze während des Kochens ausgeschiedenen Teil, so daß der Gesamtstickstoffgehalt der Würze durch das Hopfenkochen unter Umständen keine, oder nur eine ganz geringe Verschiebung erfährt, nicht aber das Verhältnis von assimilierbarem zu nichtassimilierbarem unverändert bleibt. Das durch den Hopfen mehr herausgenommene Eiweiß entstammt den nichtassimilierbaren Eiweißstoffen, und vermindert damit ihren Gehalt an dieser Gruppe. Das durch den Hopfen in die Würze hineingebrachte Eiweiß ist dagegen hauptsächlich assimilierbares Eiweiß. Wenn somit auch im Gesamtstickstoffgehalt eine Veränderung nicht bzw. kaum hervortritt, so findet doch eine merkliche Verschiebung im Gehalt an assimilierbarem Eiweiß statt, welche zu einer Erhöhung desselben um annähernd 2,5% des Gesamtstickstoffgehaltes führen kann, wenn von einem Hopfen ausgegangen wird, dessen Gehalt an assimilierbarem Stickstoff etwa 60% des gesamten löslichen Stickstoffs beträgt. Da aber sowohl der Gehalt an gesamtem löslichen Stickstoff wie an assimilierbarem bei den einzelnen Hopfen verschieden ist, so wird sich natürlich auch der Zuwachs an assimilierbarem Stickstoff durch das Würzekochen verschieden gestalten müssen.

Wird zu einer ungehopften Würze, von welcher das koagulierbare Eiweiß durch Kochen abgeschieden worden ist, Tannin in solchen Mengen zugesetzt, daß der stärkste Grad der Fällung erreicht wird, so beträgt die Menge des durch Tannin ausgefällten Eiweißes etwa ¼ der Gesamtmenge von dem dauernd löslichen Stickstoff. Brown fand des weiteren auf Grund eines Versuches, daß 57% dieses durch Tannin fällbaren Anteils assimilierbar waren. Annähernd dieselben Ergebnisse bezüglich der Verhältniszahlen zwischen assimilierbarem und nichtassimilierbarem Stickstoff zeigten sich bei Verringerung des Gerbstoffzusatzes bis annähernd an die Grenze derjenigen Menge, welche zur Fällung der beim Hopfenkochen gefällten Eiweißmenge ausreicht.

D. Säuren im allgemeinen.

An Säuren sind in frischem, gesunden Hopfen festgestellt: Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Bittersäuren, Gerbsäure, Zitronensäure, Apfelsäure und Oxalsäure. In Hopfen, welche durch (ungünstige) Lagerung Zersetzungen erfahren haben, finden sich auch Butter- und Valeriansäure. Mit Ausnahme von Oxalsäure, welche unlöslich an Kalk gebunden ist, gehen alle Säuren teils als freie Säuren, teils in Form von Salzen, welche hauptsächlich als saure Salze vorhanden sind, durch Behandeln mit Wasser mehr oder minder weitgehend in Lösung.

Der Gehalt der Hopfen an aktueller Azidität sowie an Puffersubstanz ist verschieden, indes sind die Unterschiede nicht erheblicher Natur. So schwankte das ph eines wäßrigen Hopfenauszuges von 250 Teilen Wasser mit 1 Teil Hopfen, 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht, zwischen 4,7 und 5,1. Mit der Steigerung der Hopfengabe gehen gesteigerte Mengen von Puffersubstanz in Lösung, wogegen der Gehalt an aktuellen Säuren abnimmt, was für die Vorgänge beim Würzekochen insofern von Bedeutung ist, als auch durch stärkere Hopfengabe eine erhöhte Pufferung gegeben ist [1]).

Das steht aber nicht im Einklang mit Untersuchungen Wöllmers [2]), der bei einem Versuch feststellte, daß das ph nach 2 stündigem Kochen bei Anwendung von 0,250 g Humulon je Liter Laboratoriumswürze von 5,91 auf 5,77 ph fiel.

Die größte Bedeutung kommt den Bittersäuren wegen ihrer Schutzwirkung gegen Bakterien und ihrer starken, bittermachenden Eigenschaften zu. Gegen diese tritt die Bedeutung der anderen Säuren wesentlich zurück, immerhin aber üben diese Einflüsse aus, welche erheblicher Natur sind, sei es für die Erhaltung der Eigenschaften des ursprünglichen, gesunden Hopfens, sei es als ein, wenn auch vielfach nur mäßiger Schutzstoff der Würze.

Die Säuren, bzw. sauren organischen Salze schützen vor allem die Hopfendolde gegen die Zerstörungen des grünen Farbstoffes. Ihren Sitz haben sie im Zellsaft. Findet ein Eingriff in die Zellgebilde, z. B. durch Windschlag, starke Regengüsse oder andere Unbilden der Witterung statt, oder beläßt man den Hopfen über die Reife hinaus an der Stange, und tritt damit ein Absterben ein, so erfährt die Säure des Zellsaftes durch das Hinzutreten des alkalisch reagierenden Protoplasmas eine Verminderung bzw. eine Neutralisierung, oder gar der saure Zustand geht in einen alkalischen über. Die Abnahme der Säure ist mit einer Umwandlung der grünen in eine braune, bzw. rötliche Farbe verbunden.

---

[1]) Lamal, Bull. trimestriel de l'Ass. 1927, 27, S. 21.
[2]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1918, S. 27.

Für die Farbstoffbildung spielen außerdem noch das Sonnenlicht und der Luftsauerstoff eine wesentliche Rolle. Das Licht zerstört organische Säuren, und der Sauerstoff ist bei der Bildung des wahrscheinlich der Gruppe der Phenole zuzurechnenden Farbstoffes beteiligt. Die Schutzwirkung der Säuren ist unter anderem dadurch festgestellt worden, daß Hopfen mit 1 %iger Apfel- oder Zitronensäure befeuchtet, dann getrocknet und dem Licht ausgesetzt wurde, wobei sich zeigte, daß die natürliche, grüne Farbe erhalten blieb, während eine Probe desselben, aber nicht behandelten Hopfens in kurzer Zeit unter der Lichteinwirkung sich braun verfärbte. Gleiche Wirkung üben auch andere organische sowie anorganische Säuren aus. Eine Behandlung mit Alkalien dagegen hebt die Schutzwirkung auf, und führt in schnellster Zeit zur Bräunung[1]).

Eine Säureabnahme tritt auch bei Befall des Hopfens an der Stange durch tierische und pflanzliche Schädlinge ein, welche das Zellgefüge zerstören; nicht minder auch bei der Bodenröte und beim Befall des Hopfens mit Schimmelpilzen bei feuchter Lagerung. Im letzteren Falle liegt die Ursache in einem Säureverzehr durch die wachsenden Pilze.

E. Gerbsäure (Gerbstoff).

1. Gerbstoff und Phlobaphen.

Der Gehalt der Hopfen an Gerbstoff einschließlich löslichem Phlobaphen liegt in den Grenzen von 1,7 bis etwa 5%. Die nach handelsüblicher Auffassung als schwer bezeichneten Hopfen, d. h. Hopfen mit sehr gutem Schluß, enger Spindelgliederung, reichem Lupulingehalt, sind reicher, die lockerdoldigen, lupulinarmen Hopfen dagegen ärmer an Gerbstoff. Die besten Handelsmarken, wie Spalter, Saazer, Hallertauer sind normalerweise den anderen Hopfensorten und Anbaugebieten überlegen, besonders auch englischen Hopfen, welche in der Gerbstoffreihe an tiefster Stelle stehen.

Im Hopfenzapfen ist der Sitz des Gerbstoffs verschieden verteilt. Die Hauptträger sind die Zapfenblätter. Sie enthalten 5—6 mal so viel wie die Spindel und Stiele in derselben Gewichtseinheit. Die Früchte sind am ärmsten an Gerbstoff. Die Art der Verteilung wird an einem Untersuchungsergebnis Remys ersichtlich, welcher in den Zapfenblättern 3%, in den Spindeln und Stielen 0,52%, im Lupulin 0,35% und in den Früchten 0,09% Gerbstoff fand.

Der Hopfengerbstoff stellt ein amorphes, hellgraues, in Wasser, verdünntem Alkohol und Essigäther lösliches, in absolutem Alkohol wenig, in Äther aber völlig unlösliches Pulver dar, wie schon Etti[2]) festgestellt hatte. Die schwach wäßrige Lösung besitzt einen mäßig bitteren,

[1]) Siehe Kapitel III, S. 120.

[2]) Liebigs Annalen, 1876, 180, S. 223; Dinglers polytechn. Journal 1878, 228, S. 354.

nachträglich zusammenziehenden, nicht unangenehmen Geschmack. Mit Eisenchlorid erzeugt der Gerbstoff eine intensiv grüne Färbung, eine Reaktion, welche imstande ist, schon kleinste Mengen von Hopfengerbstoff nachzuweisen. Tierische Haut, bzw. Hautpulver fällt den Hopfengerbstoff aus einer wäßrigen Lösung quantitativ aus. Anderseits wird Eiweiß aus seinen Lösungen durch Gerbstoff ausgeschieden.

Der Gerbstoff, welcher die Eigenschaft einer schwachen Säure besitzt, wird unter bestimmten Verhältnissen, wie beim Eindampfen einer wäßrigen Lösung, schneller und vollständiger bei gleichzeitiger Anwesenheit von Alkalien, desgleichen beim Erhitzen in trockenem Zustand auf 140° C, in sein Derivat Phlobaphen umgewandelt. (Etti, Hayduck.) Dieses stellt ein rotbraunes nur teilweise in kochendem Wasser und verdünntem Alkohol lösliches Pulver dar. Die wäßrige Lösung ist von unangenehmem, herbem, zusammenziehendem Geschmack und reagiert gegen Eisenchlorid unter Erzeugung eines schmutzig dunkelgrünen Niederschlages. Phlobaphen wirkt fällend auf Eiweiß und wird selbst durch tierische Haut gefällt. Die Löslichkeitsverhältnisse des Phlobaphens sind von seinem Wassergehalt abhängig. In wasserhaltigem Zustand löst es sich im heißen Wasser und verdünntem Alkohol, in wasserfreiem Zustand dagegen nicht. Die Unlöslichkeit tritt z. B. ein, wenn es längere Zeit bei ungefähr 130° C getrocknet wird.

Ist es nun auch erwiesen, daß bei Anwendung höherer Temperaturen der Hopfengerbstoff sich mehr oder weniger weitgehend in lösliches, bzw. darüber hinaus in unlösliches Phlobaphen umwandelt, so liegen doch die Verhältnisse über Veränderungen des Gerbstoffes bei der Aufbewahrung des Hopfens nicht ganz klar. Nahm man früher auf Grund von Untersuchungen an, daß der Gerbstoff sich mit der Zeit in erheblichem Maße zersetzt, und unter Umständen nach verhältnismäßig langer Lagerung, namentlich, wenn diese nicht in der Kälte erfolgte, vollständig zersetzt, so lassen spätere Untersuchungen auf Grund geeigneterer Methoden eine derartige Auffassung als unzutreffend erscheinen. Wohl ist mit einer Zersetzung, namentlich bei wärmerer Lagerung zu rechnen, doch kann sie nach M. Hayduck[1]), Biourge[2]) und Chapman[3]) nur als unerheblich angesehen werden, und dann besonders, wenn für die Lagerung niedrige Temperaturen gewählt werden, wie aus einer Untersuchung Chapmans[4]) zu entnehmen ist, welcher bei einem 20 Jahre lang kalt gelagerten kalifornischen Hopfen einen Gerbstoffgehalt von 2,6% feststellte.

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1894, S. 409.
[2]) Wochenschrift f. Brauerei 1896, S. 1132.
[3]) Journ. of the Institute of Brewing 1909, S. 360 durch Wochenschrift 1909, S. 623.
[4]) Wochenschrift f. Brauerei 1927, S. 68.

2. Gerbstoff und Eiweiß.

Beim Hopfenkochen geht der Gerbstoff sowohl in der Form des Gerbstoffs an sich, als in der veränderten Form als Phlobaphen in Lösung und verbindet sich mit Eiweiß. Im ersteren Falle entsteht lösliches, im anderen Falle unlösliches Gerbstoffeiweiß. Das unlösliche scheidet sich flockenartig aus, und ist damit in wesentlichem Maße beteiligt an der Bruchbildung im Hopfenkessel; es wird mit dem heißen Trub vollständig entfernt. So fand M. Hayduck[1]), daß bei Verwendung von 400 g Hopfen je Hektoliter Würze 7,5%, bei Verwendung von 600 g Hopfen je Hektoliter Würze 9% des Stickstoffs der Würze ausgefällt wurden, während beim Kochen allein ohne Hopfen 5,3% Stickstoff zur Ausscheidung kamen, so daß sich durch das Hopfenkochen 1,5 bzw. 2mal mehr Stickstoff ausschied. H. T. Brown[2]) gelangte zu gleichen Ergebnissen.

Dem Vorgang der Koagulation steht aber der Vorgang der Lösung von Stickstoffbestandteilen aus dem Hopfen gegenüber, die beide sich unter Umständen ausgleichen können, unter Umständen aber auch, wie Hayduck, Aubry, H. T. Brown gezeigt haben, derart verlaufen, daß durch das Kochen der Stickstoffgehalt der Würze eine Verminderung bis zu 4% erfährt. Von Einfluß ist dabei der Gehalt des Hopfens an löslichen Stickstoffbestandteilen, der 4—10% der Hopfentrockensubstanz betragen kann, und dann solche Stickstoffkörper umfaßt, welche beim Kochen nicht verändert, und von dem Gerbstoff nicht beeinflußt werden.

Dieser Auffassung entsprechen Untersuchungen von Windisch, Kolbach und Wentzell[3]) weniger, da ihnen zufolge nicht eine Abnahme, sondern sogar eine geringe Zunahme der Stickstoffsubstanzen eintritt. Sie stellen ferner fest, daß der Gerbstoff beim Kochen das Verhältnis zwischen den verschiedenen Stickstoffkörpern der Würze in der Weise verschiebt, daß die Eiweißstoffe mittleren Dispersitätsgrades mengenmäßig ab-, die gerade noch löslichen Eiweißstoffe dagegen zunehmen. Eine Bedeutung kann vorstehend genannten Autoren zufolge dieser Verschiebung aber nicht zugemessen werden, da durch die Gärung wieder ein Ausgleich zwischen den Eiweißstoffen der verschiedenen Dispersitätsgrade herbeigeführt wird.

Außer diesem, durch die Modifikation Phlobaphen beim Kochen gefällten Eiweiß wird der Würze durch Verbindung mit dem ursprünglichen Gerbstoff ein weiterer Teil an Eiweiß entzogen, welcher aber bei Kochtemperatur in Lösung bleibt, und erst bei der Abkühlung in feiner Suspension ausfällt.

Über den teilweisen Kolloidcharakter von Gerbstofflösungen

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1894, S. 734.
[2]) Wochenschrift f. Brauerei 1909, S. 209.
[3]) Wochenschrift f. Brauerei 1925, S. 315.

stellte Reichard[1]) Untersuchungen an. In ungehopfter, verdünnter Vorderwürze erzeugt eine wäßrige Gerbstofflösung, wenn sie kalt hergestellt ist, stärkere Flockung als wenn sie kochend bereitet ist. In Verbindung mit der stärkeren Flockung tritt verschiedentlich auch eine geringe Verfärbung ein. Bei der kalt bereiteten wäßrigen Gerbstofflösung liegt in höherem Maße ein kolloidaler Zustand vor als bei der kochend bereiteten, und es erklärt sich deshalb das Auftreten stärkerer Flockung im ersteren Falle damit, daß die Gerbstoff- und Eiweißteilchen der Würze hauptsächlich nur an ihren Oberflächen miteinander reagieren und infolgedessen größere Komplexe bilden, durch welche andere Kolloidteilchen mitgerissen werden.

Die Bedeutung des Hopfengerbstoffs für die Fällung von Würzeeiweiß ist aber auch mit Rücksicht auf den Gerbstoff des Malzes zu betrachten. Entgegen der Auffassung von Seyffert soll letzterer, welcher sich schwerer löst, infolge des höheren Kolloidzustandes eine stärkere fällende Wirkung gegenüber Eiweiß als Hopfengerbstoff besitzen. Wenn Würzen sofort mit Hopfen gekocht werden, treten die Reaktionen zwischen Hopfengerbstoff und Würzeeiweiß schnell ein und führen verhältnismäßig früh zur völligen Koagulation. Indes werden nach Reichard durch den leichter löslichen und darum chemisch aktiveren Hopfengerbstoff keine so starken Komplex-Fällungswirkungen hervorgebracht und dementsprechend keine so weitgehenden Ausscheidungen von Eiweiß hervorgerufen als durch Malzgerbstoff, worauf die von Lintner gemachten Beobachtungen der geringeren Kältewiderstandsfähigkeit von Würzen, welche mit Hopfen gekocht sind, gegenüber solchen, die ohne Hopfen gekocht sind, zurückzuführen sein dürften. Der Malzgerbstoff verbleibt wegen seiner langsamen Lösbarkeit und wegen der geringeren Aktionsfähigkeit gegenüber dem Hopfengerbstoff, der sowohl in der Kolloid- wie in der Molekularverteilung sich schnell mit den Eiweißstoffen der Würze, sofern der Hopfen sofort mitgekocht wird, umsetzt, in Würze und auch in Bier zum größeren Teil in Lösung und kann unter ungünstigen Bedingungen (starke Kältewirkung usw.) zu Trübungen Veranlassung geben. Dem würde sich dadurch entgegenarbeiten lassen, daß nach Seyffert die Würze erst einige Zeit ohne Hopfen gekocht wird, um den Gerstengerbstoff durch Eiweiß zu fällen.

Bei Chapmanschen Versuchen ergab sich, daß bei Zusatz von gekochtem, klarem Hopfenauszug zu gekochter, von dem ausgeschiedenen Eiweiß befreiter Würze in Form des, in der Hitze löslichen und in der Kälte ausfallenden Gerbstoffeiweiß 3,7—4,3% des gesamten löslichen nicht koagulierbaren Würzestickstoffs ausgefällt werden[2]). Dieselbe Beobachtung machte Reichard[3]) bei, von koaguliertem Eiweiß

[1]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1911, S. 253.
[2]) Wochenschrift f. Brauerei 1909, S. 623.
[3]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1904, S. 229

befreitem Bier; dabei ist die Bildung von Gerbstoff-Eiweißausscheidungen um sogrobflockiger, auch die Lösung beim Erhitzen eine weniger vollständige, bei je niedrigeren Temperaturen die Vermischung stattgefunden hat.

Restlos kann er indes nicht ausgeschieden werden, da M. Hayduck[1]) im trinkreifen Bier noch Gerbstoff, wenn auch in geringen Mengen, und zwar in den stärkest gehopften Bieren den höchsten, bei den schwächst gehopften den niedrigsten Gehalt fand; so bei engl. Ale 0,024%, bei Pilsener 0,018% und bei Münchener 0,012%.

Wenn man bedenkt, welche starken Ausscheidungen schon geringe Mengen von Eiweiß hervorrufen, welche beim Kochen der Würze, beim gelegentlichen Kochen von Bier, bei einem zufälligen Überhitzen von Bier bei der Pasteurisation zur Koagulation gebracht werden, so bedeutet das, durch das Hopfenkochen zur Ausscheidung gebrachte Mehr an Eiweiß, nicht wie man im allgemeinen anzunehmen pflegt, einen Vorgang von nebensächlicher Art, sondern einen Eingriff in die Würzezusammensetzung von wohlberechtigter Beachtlichkeit.

Auch die Bedeutung der Eiweißausscheidung durch den Gerbstoff bei der Abkühlung der Würze und auf dem weiteren Werdegang des Bieres über die Gärung und Lagerung und bei den dabei stattfindenden allmählichen Temperaturschwankungen bis an den Gefrierpunkt ist nicht minder zu unterschätzen, da hiermit die Gewinnung eines blanken Bieres in Verbindung steht, das — andere Einflüsse ausgeschaltet — umsomehr seine Glanzfeinheit behält, je weniger es an Gerbstoffeiweiß besitzt, welches unter veränderten Verhältnissen, sei es durch die Einwirkung starker Kälte nach dem Abzug, sei es durch die Pasteurisation, teilweise die Fähigkeit verliert, in Lösung zu bleiben. Diese an Gerbstoff gebunddenen Eiweißteile vermag nun aber das Phlobaphen bzw. Tannin zu fällen, was man sich bei der Herstellung von haltbaren, pasteurisierten Bieren zunutze macht, indem man diesen auf dem Lagerfaß Tannin zusetzt, wodurch zugleich eine Ausscheidung des durch die Hefentätigkeit bzw. — Autolyse abgeschiedenen Eiweißes erreicht wird[2]).

3. Gerbstoff und Würzefarbe.

Der Gerbstoff ist von Einfluß auf die Würzefarbe. Die Stärke der Beeinflussung hängt von der Beschaffenheit des Wassers, von der Farbe bzw. von dem Alter des Hopfens und von dem Zutritt von Sauerstoff zur kochenden Würze, bzw. auch zur heißen Würze überhaupt, ab. Treten neben dem Gerbstoff andere auf die Farbe einwirkende Stoffe nicht hinzu, so besteht die Wirkung des Gerbstoffs in einer Aufhellung, welche darauf beruht, daß das in Form der Oxydation des Gerbstoffs vorliegende Phlobaphen Eiweiß in verstärktem

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1894, S. 413.
[2]) Siehe Kapitel VII/B, VIII u. IX.

Maße zur Ausscheidung bringt, und damit Stoffe der Würze entzieht, welche nun einer Zufärbung nicht mehr fähig sind.

Der Vorgang der teilweisen Oxydation beim Kochen, durch welchen sich der Gerbstoff in die als Phlobaphen bezeichnete Körpergruppe umwandelt, vollzieht sich stufenweise, desgleichen die Verfärbung (Bräunung). Nicht minder ändert sich in allmählichem Übergang die Reaktionsfähigkeit, namentlich gegen Eiweiß. Wenn für die Würzebereitung, und namentlich auch zum Anschwänzen, Karbonatwässer verwendet werden, pflegt im allgemeinen eine Aufhellung nicht einzutreten, was man sich wohl damit erklären kann, daß phlobaphensaure Salze der Erdalkalien entstehen, und in Lösung verbleiben, eine Fällung von verfärbungsfähigem Eiweiß aber nicht oder nur teilweise eintritt.

So wird denn auch in der Praxis beobachtet, daß bei Verwendung blattgrüner Hopfen und karbonatfreien, bzw. -armen Wässern hellere Würzen aus dem Hopfenkochprozeß hervorgehen, als bei Verwendung von Karbonatwässern. Wird nun aber nicht blattgrüner, frischer Hopfen verwendet, sondern älterer und verfärbter, so gehen diese Farbstoffe mit in Lösung, teils kommen sie wieder zur Ausscheidung, teils verbleiben sie in gelöster Form. Genaue Feststellungen über die Art der betreffenden Stoffe fehlen noch, es ist indes wahrscheinlich, daß neben Pentosanen namentlich Phenole daran beteiligt sind, und darunter die teilweise oxydierten Phlobaphene in der Verbindung als Salze der Erdalkalien. Der Zuwachs an diesen Farbstoffen kann nun so erheblich sein, daß er nicht bloß eine Zufärbung verhindert, sondern direkt Zufärbungen erzeugt.

Der Auffassung weiter Kreise der Praxis, daß zur Herstellung lichtester Biere grüne Hopfen, nicht aber überreife und verfärbte verwandt werden dürfen, kann daher eine gewisse Berechtigung nicht abgesprochen werden.

Wird Hopfen mit destilliertem Wasser bzw. unter Zusatz von selbst geringen Säuremengen gekocht, so nimmt die wäßrige Hopfenabkochung eine grünliche, schwach gelblich getönte Färbung an. Gleichzeitig färbt sich der Hopfen dabei hellgrün bis gelblich-grün. Hopfen, welchen man längere Zeit unter Bier stehen läßt, nimmt in gleicher Weise eine grüne Farbe an, selbst wenn er reichlich braun gefärbt oder scheckig war. Verwendet man dagegen karbonathaltiges Wasser, so tritt beim Kochen, mehr noch aber beim Abkühlen des Hopfenauszuges eine Zufärbung ein, welche unter Umständen bis zur Bräunung oder sogar tief dunklen Rotfärbung führt. Sodahaltige Wässer, wie überhaupt alkalisch reagierende Wässer verhalten sich ebenso, bzw. wirken noch energischer.

Für das Auftreten der Verfärbung ist die Mitwirkung von Sauerstoff unablässig, während bei Fernhaltung desselben, Verfärbun-

gen ausbleiben, höchstens hellgelbe Färbung entsteht. Bei längerem Stehenlassen an der Luft tritt Rückgang der Rotfärbung ein, und es scheidet sich, und zwar leichter in der Kälte, der Farbstoff zu einem erheblichen Teil in Flocken aus. Die Flocken gehen durch Behandeln mit Alkalien wieder in Lösung und aus der gefärbten Lösung sind sie von neuem durch Säuren fällbar. Mit Eiweiß reagiert der rote Farbkörper indes nicht, und wird auch nicht aus seiner wäßrigen Lösung vom Eiweiß, sei es Würze- oder Hefeeiweiß, ausgefällt.

Es liegt nahe, die Rotfärbung des Wassers auf Stoffe zurückzuführen, welche der Gruppe der Phenole angehören, die sich in salzartige Verbindungen überführen lassen und bei Zutritt von Sauerstoff in Farbkörper umbilden. Beim Kochen der Würze mit Hopfen werden sie, nachdem sie in Lösung gegangen sind, teils durch die Säuren, bzw. sauren Phosphate, teils durch Würzeeiweiß ausgefällt und damit unfähig, Verfärbungen hervorzurufen.

4. Gerbstoff im Bier.

Die Gerbstoff-Eiweißverbindungen kommen in verschiedensten physikalischen Zuständen vor und finden sich als in allen Stufen, in Körnchen, Häutchen usw. vorkommenden Formen, über suspensoid verteilte, unter dem Mikroskop noch sichtbare, weiter über grob kolloid verteilte, aber keine Trübung mehr verursachende Teilchen bis zu den molekular gelösten Teilchen. Die Löslichkeit ist im Bier, infolge seines Alkoholgehaltes, größer als im Wasser. Kennzeichnend für den Charakter der suspensoid und emulsoid verteilten Gerbstoff-Eiweißteilchen ist ihr Bestreben, sich an Gefäßwänden und an gröberen, in Würze und Bier schwebenden Körpern niederzuschlagen, wodurch sie wesentlich mit zur Bildung von Bierstein beitragen. Sie sind es auch, welche die Poren der Filter leicht verstopfen.

Das Niederschlagen von Gerbstoff-Eiweiß auf Hefezellen während der Gärung wird indes durch die durch die Kohlensäureentwicklung bewirkte Bewegung der Zellen, sowie durch die Wirkung des Alkohols, der die etwa schon niedergeschlagenen Gerbstoff-Eiweißteilchen wieder löst, verhindert, und damit die Diffusion durch die Zellmembran freigehalten.

Der Gerbstoff kann aber auch insofern in ungünstigem Sinne auf die Hefe einwirken, als sich erst noch neue Gerbstoff-Eiweißverbindungen bilden, zu welchen die aus der Hefe, namentlich aus abgestorbenen Zellen austretenden Eiweißstoffe Veranlassung geben, und diese neuen Ausscheidungen sich um die Zellen legen. Möglich ist aber auch, daß Gerbstoff in das Zellinnere diffundiert, sich dort mit Eiweiß umsetzt, und lähmend auf das Hefeleben wirkt.

Feststellungen darüber, ob und inwieweit der Gerbstoff bei der

Geschmacksbildung des Bieres beteiligt ist, liegen bisher nicht vor. Im allgemeinen neigt man der Ansicht zu, daß, wenn überhaupt eine Beeinflussung in Frage kommen könnte, diese nicht von irgendwie beachtlichem Ausmaß ist, zumal es sich um verschwindend geringe Mengen handelt und diese zudem ihrer geringen Geschmacksintensität wegen leicht durch Malzröststoffe und Bittersäuren überdeckt werden.

Ich möchte indes diese Auffassung nicht für jeden Einzelfall gelten lassen. Ich glaube vielmehr, daß nicht selten Verhältnisse vorliegen, wo sich der Gerbstoff an der Geschmacksbildung mehr oder weniger erheblich beteiligt, was namentlich dann vorkommen dürfte, wenn der Hopfen zu lange gekocht, wenn eventuell außerdem über den Läuterbottich ausgeschlagen wird, oder wenn die Auslaugung des Hopfens durch besondere Apparate oder Verfahren zu weit getrieben wird, und zu dem Karbonatwässer verwendet werden.

Als ein Schutzstoff gegen Würze- und Bierbakterien kann der Gerbstoff, welcher sonst in der Therapie in Form von Tannin als Desinfizienz benutzt wird, wegen seines geringen Gehaltes in Würze und Bier[1]) und zumal wegen seiner, durch die Bindung an Eiweiß und Alkalien, bzw. Erdalkalien unwirksam gewordenen Veränderung, nicht gelten.

F. Hopfenharze und Bittersäuren.

1. Die Harze und Bittersäuren nach Bungener und M. Hayduck.

Schon M. Hayduck[2]) fand im Hopfenharz drei verschiedene, von ihm als α-, β- und γ-Harz bezeichnete harzige Körper. α- und β-Harz wurden als bittere, γ-Harz als geschmackloses Harz festgestellt. Aus dem α- wie β-Harz gelang M. Hayduck die Gewinnung von Kristallen, welche die Form von rhombischen Tafeln hatten, sofern sie aus dem α-Harz, dagegen die Form von langen dünnen Prismen, sofern sie aus dem β-Harz auskristallisierten.

Bei der Darstellung der Harze, bzw. Bittersäuren verfuhr M. Hayduck in folgender Weise:

Die Harze wurden mit Äther in der Kälte extrahiert, der Äther abdestilliert und die im Rückstand verbleibende Harzmasse mit 90%igem Alkohol behandelt, wobei die Harze in Lösung gingen, und das Wachs sich unlöslich abschied. In der alkoholischen Lösung wurde dann mit essigsaurem Blei die Bleiverbindung vom α-Harz ausgefällt und ab-

[1]) Nach M. Hayduck stellte sich der Gehalt an Gerbstoff in der Reihenfolge vom Münchner über Pilsner zum engl. Ale auf 0,012%; bzw. 0,018%; bzw. 0,024%.

[2]) Wochenschrift f. Brauerei 1888, S. 937.

filtriert. In dem alkoholischen Filtrat wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Blei als Schwefelblei ausgeschieden und von der Alkohollösung durch Filtration getrennt, aus der alkoholischen Lösung der Alkohol alsdann abdestilliert und die zurückbleibende Harzmasse mit Petroläther behandelt. Das dabei in Lösung gehende Harz wurde als β-Harz bezeichnet. Auch Bungener[1]) wandte schon bei seinen Untersuchungen, bei denen er die vorher von Lermer[2]) schon in Kristallform erhaltene β-Säure fand, zur Extraktion von Lupulin Petroläther an. Das in Petroläther sich nicht lösende Harz wurde von M. Hayduck als γ-Harz bezeichnet.

An Eigenschaften der Harze wurden folgende festgestellt:

Das α-Harz ist ein Weichharz von hell rotbrauner Farbe, zäh, fast geruchlos, und besitzt einen äußerst intensiv bitteren und nachhaltenden Geschmack. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln Äther, Alkohol, Chloroform leicht löslich; in Wasser aber nur in sehr geringen Mengen, trotzdem ist die wäßrige Lösung von stark bitterem Geschmack. Es bildet in alkoholischer Lösung mit Bleiazetat einen gelb gefärbten, mit Kupferazetat einen smaragdgrünen Niederschlag. In kochendem Wasser schmilzt das Harz und löst sich zum kleinen Teil. Der Hauptteil bleibt ölartig verteilt. Wird die wäßrige, heiß filtrierte, klare Lösung abgekühlt, so trübt sie sich durch Ausscheidung von Harz. Werden die öligen Bestandteile von Neuem mit Wasser gekocht, gehen ebenfalls wieder Teile in Lösung, und wiederholt man das des öfteren nach jedesmaliger Filtration, so werden immer wieder neue Teile in Lösung gebracht; die in Lösung gehenden Anteile werden dabei aber immer geringer.

Bei einem Versuch, bei welchem derartig verfahren, und jedesmal eine halbstündige Kochzeit angewandt wurde, ergab sich, daß die kalte, gesättigte wäßrige Lösung in 100 Teilen

nach der ersten Abkochung = 0,0424 g Harz
nach der zweiten Abkochung = 0,0350 g Harz
nach der dritten Abkochung = 0,0280 g Harz

enthielt.

Durch das Kochen verändert sich das Harz und verliert mehr und mehr seine Löslichkeit.

Wurde statt des destillierten Wassers karbonathaltiges verwandt, ging ein größerer Teil infolge der Bildung von harzsauren Kalksalzen in Lösung. Die in der Hitze gelösten Salze schieden sich indes beim Erkalten der Lösung nicht wieder aus. Die weiche Harzmasse ging aber dabei in eine harte und spröde über.

Die beim Kochen von α-Harz mit destilliertem Wasser gemachten

[1]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen, 1884.
[2]) Dinglers polytechn. Journal, 1863, 169, S. 54.

Feststellungen gaben M. Hayduck Veranlassung, um die Versuche durch längere Kochzeiten dem in der Brauerei üblichen Kochverfahren anzupassen, das Harz 15mal eine Stunde lang zu kochen, und sowohl das rückständige, durch das Kochen nicht in Lösung zu bringende Harz, wie das durch die Abkühlung ausgeschiedene Harz zu untersuchen. Das durch die Kochung mit Wasser in Lösung gebrachte Harz erwies sich als weich, gegen Petroläther aber verschieden. Ein Teil war darin löslich, ein anderer unlöslich. Der in Petroläther lösliche Anteil war weich und stark bitter, hatte aber die Eigenschaft verloren, in alkoholischer Lösung mit essigsaurem Blei und essigsaurem Kupfer gefällt zu werden, und somit gewisse Eigenschaften angenommen, welche nicht dem α-, sondern dem β-Harz eigen sind. Der in Petroläther unlösliche Anteil war fester und dunkler, verhielt sich aber sonst wie der in Petroläther lösliche Teil.

Der durch die Kochung nicht gelöste Teil des α-Harzes hatte sich stark dunkel gefärbt und war fest geworden; die harte Masse ließ sich zerreiben.

Aus den Untersuchungen geht hervor, daß das α-Harz in kochendem Wasser fortschreitenden Veränderungen unterliegt. Die dabei entstehenden veränderten Harze bilden aber sämtlich in Wasser lösliche Alkalisalze und lassen sich durch Zusatz von Säuren daraus wieder abscheiden. Dieselben Veränderungen gehen vor sich, wenn α-Harz in trockenem Zustand erhitzt wird, selbst schon beim Erhitzen auf einem kochenden Wasserbad.

Das β-Harz ist ebenfalls ein Weichharz, dünnflüssiger indes wie das α-Harz, und besitzt einen starken, hopfenartigen Geruch. Die heiße, gesättigte Lösung trübt sich beim Erkalten, und schmeckt äußerst bitter. Essigsaures Blei und essigsaures Kupfer in alkoholischer Lösung geben aber keine Fällung; essigsaures Kupfer erzeugt nur eine smaragdgrüne Färbung. Mit α-Harz besteht indes insofern eine Übereinstimmung, als eine wäßrige Lösung von essigsaurem Blei in der wäßrigen Lösung sowohl von α- wie β-Harz eine Fällung hervorruft, die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln, das Verhalten gegen Alkalien, sowie Farbe und Geschmack die gleichen sind.

Mit kochendem Wasser behandelt, vollziehen sich die gleichen Vorgänge wie beim α-Harz. Auch die Löslichkeit nimmt dabei ab. Es entstehen außer dem nicht in Lösung gehenden, ebenfalls allmählich fest werdenden und dunkel gefärbten, spröden Harz von den in Lösung gegangenen und in der Kälte ausgeschiedenen Anteilen gleich wie beim α-Harz drei Produkte: ein weiches, dem β-Harz völlig gleiches Harz, ein in Petroläther unlöslicher Bestandteil, sonst dem β-Harz gleich, und außerdem ein in Petroläther unlösliches, festes Harz, welches aber noch bittere Eigenschaften besitzt, ebenso wie das entsprechende, aus der Kochung von Wasser mit α-Harz unlöslich verbleibende Harz.

Das γ-Harz erwies sich als ein festes, sprödes, geschmackloses Harz von dunkelbrauner Farbe, das in Petroläther unlöslich, in anderen bekannten Lösungsmitteln dagegen leicht löslich ist. Wie die beiden anderen Harze stellt es eine schwache Säure dar. Aus heiß gesättigter, wäßriger Lösung scheidet es sich beim Erkalten in erheblichem Maße aus.

Nach Wöllmer[1]) ist es hauptsächlich ein Gemisch von Oxydationsstoffen der α- und β-Bittersäure. Es ist also kein einheitlicher Stoff, und darum auch nicht einheitlich und gleich in seinen Eigenschaften. Je nach dem Fortschritt der Verharzung weicht das γ-Harz, welches schon im frischen Hopfen vorhanden ist, mit der Länge der Lagerzeit aber zunimmt, bezüglich seiner Löslichkeit in Petroläther, Wasser usw. sowie in seinen bitter machenden Eigenschaften von den Bittersäuren ab. Ein brautechnischer Wert kann ihm darum kaum oder überhaupt nicht zugesprochen werden.

Einen gewissen, wenn auch geringen brautechnischen Wert glaubte indes Siller[2]) feststellen zu können, welcher auch auf die Mischnatur des γ-Harzes schon hinwies, und es als ein Gemenge von γ_1- und γ_2-Harz erkannte.

Die Bittersäuren finden sich in den Harzen vorgebildet. Während M. Hayduck die Reindarstellung der α-Bittersäure wegen der leichten Verharzung noch nicht in vollkommenem Maße gelang, konnte er die β-Bittersäure, gleich wie vorher Bungener, völlig rein darstellen. Bezüglich des Verhaltens der β-Bittersäure beim Kochen mit Wasser unter Luftabschluß machte nun Letzterer die auffällige Beobachtung, daß eine Lösung nicht vor sich geht, daß vielmehr erst ein Luftzutritt erfolgen müsse, welcher erst die Säure oxydiert, und den dadurch entstehenden harzigen Körper befähigt, in geringem Maße sich in kochendem Wasser zu lösen und einen intensiv bitteren Geschmack hervorzurufen. Bungener weist auch auf die schnelle Verharzung der β-Bittersäure bei der Verdunstung von ätherischer, bzw. alkoholischer Lösung der Säure hin.

Nach M. Hayducks Auffassung bilden die beiden, in Petroläther löslichen Weichharze den Bitterstoff des Hopfens, das Vorhandensein besonderer Bitterstoffe neben den bitteren Harzen sei nicht mehr anzunehmen. Die Harze sind durch Autoxydation entstandene Verharzungen von α- und β-Bittersäure. Die Entstehung des γ-Harzes aus dem ätherischen Hopfenöl wird unter anderem wahrscheinlich gemacht durch Versuche, denen zufolge das ätherische Hopfenöl an der Luft unter dem Einfluß des Sonnenlichtes schnell verharzte, das Harz sich braun verfärbte und spröde wurde, in Petroläther unlöslich blieb, keine bitteren Eigenschaften besitzt, Säurenatur hat, und in seinen Eigenschaften mit dem γ-Harz übereinstimmt.

[1]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen, 1918, S. 18.
[2]) Zeitschrift f. Nahrungs- und Genußmittel, 1909, S. 241.

Über das Verhältnis der drei Harze im Hopfen zueinander gibt eine Untersuchung M. Hayducks Aufschluß, bei welcher 4,7% von α-Harz, 8,0% β-Harz und 5,1% γ-Harz gefunden wurden, und woraus ersichtlich ist, daß der Anteil der Weichharze wesentlich größer ist, als der von γ- oder Hartharz und der Anteil von β-Harz größer ist, als der von α-Harz. Vom Gesamtharz entfallen somit 26% auf α-Harz, 45% auf β-Harz und 29% auf γ-Harz.

Ein eingehenderes Bild über das Verhältnis von α-Bittersäure: β-Bittersäure oder vielmehr β-Anteil: γ (Hartharz) geben die Analysen von Wöllmer[1]), denen zufolge, auf Grund der Untersuchungen von 100 Hopfen, sich der Anteil an Humulon auf 30—43%, an β-Anteil auf 45—58%, und an Hartharz auf 12% stellt. Als β-Anteil gilt nicht nur das Lupulon, sondern die Menge der in Petroläther löslichen und nicht mit Bleiazetat fällbaren Bitterstoffe überhaupt, sei es kristallisierbar in Form von Lupulon, sei es als α-Harz, entstanden durch Oxydation von Humulon, sei es als β-Harz, entstanden durch Oxydation von Lupulon.

Da Kochversuche mit den reinen Harzen in Wasser kein genaues Bild von den im Brauereibetrieb stattfindenden Vorgängen geben, weil die Praxis nicht mit großen geschlossenen Massen der Hopfenharze arbeitet, sondern mit Hopfendolden, welche ungezählte kleine und kleinste Drüsenorgane besitzen, welche mit Harzen gefüllt sind, suchte M. Hayduck die Arbeitsmethoden der Praxis durch Kochen von Hopfen mit Wasser im Kleinversuch nachzuahmen. Er stellte dabei fest, daß 52% der im Hopfen vorhandenen Harze nach 4maligen, je 1 Stunde dauernden Abkochungen ungelöst blieben, und daß die in Wasser übergegangenen gelösten Anteile teils in Petroläther löslich, teils unlöslich waren, die löslichen Anteile hinsichtlich ihrer Eigenschaften mit dem β-Harz übereinstimmten, und bei verschiedentlich wiederholten Kochungen mit Wasser denselben Veränderungen unterlagen, wie α- und β-Harz. Der in Petroläther unlösliche Teil von dem beim Kochen mit Wasser in Lösung gegangenen Harz erwies sich in Übereinstimmung mit den Untersuchungen an reinen Harzen als β-Harz. Der durch die Abkochung mit Wasser nicht in Lösung gegangene große Rest an Harz, welcher aus dem ausgekochten Hopfen durch Extraktion mit Äther gewonnen wurde, stellte wieder in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Versuche an reinen Harzen eine dunkle, harte, spröde Masse dar.

Diese Versuchsanstellung kann indes nicht als eine, den wirklichen Verhältnissen nahekommende angesehen werden, da die von Hayduck angewandte Flüssigkeitsmenge im Verhältnis zur Menge des angewandten Hopfens zu gering war. Auch insofern entspricht sie den praktischen Verhältnissen nicht, als der Hopfen im Sudhaus nicht mit Wasser,

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1925, S. 1.

sondern mit Würze gekocht wird, und den in der Würze enthaltenen verschiedenartigen Kolloidstoffen eine wesentlich andere Bedeutung für die Verteilung und für die Lösung der Harze zukommt, wie wieder aus Untersuchungen Hayducks hervorgeht, denen zufolge in Würze 2½mal so viel Weichharze gelöst wurden als in kaltem destilliertem Wasser, aber auch kalkhaltiges Wasser erheblich mehr löst als destilliertes Wasser. Fand doch Hayduck bei Verwendung von destilliertem Wasser einen Gehalt an gelösten Bitterstoffen von 40 g und bei Verwendung von Würze bis zu 100 g im hl.

Im fertigen Bier stellte M. Hayduck auch wieder drei verschiedene Hopfenharzbestandteile fest: ein weiches, bitteres, in Petroläther lösliches, ein zweites derselben Beschaffenheit, aber in Petroläther unlösliches, und schließlich ein festes, infolge seiner Verunreinigungen schwach bitteres Harz, und identifizierte sie als Modifikationen des α- und β-Harzes, bzw. unverändertes β-Harz, während der dritte Bestandteil wahrscheinlich als ein Gemenge dieser beiden mit γ-Harz anzusehen war.

Auch die im Verlaufe der Hauptgärung ausgeschiedenen, sich in der Decke auf dem Bier befindlichen Harze wurden von gleichen Eigenschaften wie die im Bier in Lösung verbleibenden Harze befunden, und mit ihnen für identisch erklärt.

Über die Schutzwirkung, welche die Harze des Hopfens gegen die Entwicklung von Bakterien ausüben, stellte Hayduck z. B. fest, daß nur α- und β-Harz, nicht aber γ-Harz dazu imstande sind, und daß dieselbe gegenüber den verschiedenen Bakterienarten eine verschiedene ist. Stark hemmend wirken die Weichharze auf die Entwicklung von stäbchenförmigen Milchsäurebakterien und Buttersäurebakterien, weniger stark auf säuernde Pediokokken, während die Entwicklung von Essigbakterien und Hefen gar nicht beeinträchtigt wurde.

Ein Unterschied in der keimtötenden Kraft zwischen den aus dem Hopfen sowohl wie aus den harzigen Decken des Bieres, wie auch aus dem blanken Bier dargestellten Harzen besteht nicht, woraus von Hayduck auch wieder der Schluß gezogen wird, daß die während der Gärung ausgeschiedenen harzigen Bestandteile denen im Bier verbleibenden eigenschaftsgleich sind.

2. Die kristallisierten Bittersäuren in späterer Forschung.

Seyffert[1]) findet, daß eine möglichst weitgehende Extraktion des α- und β-Harzes mit Petroläther auf kaltem Wege nicht gelingt, vielmehr erst eine Extraktion mit Äther erfolgen muß, aus dessen Rückstand dann die beiden Harze mit Petroläther sich vollständig extrahieren lassen. Auch dieselbe Beobachtung von der schnellen Veränderung

[1]) Zeitschrift für ges. Brauwesen 1892, S. 31.

der Bitterstoffe machte er, was ihn veranlaßte, um die Bittersäuren aus dem Gemisch mit den Harzen und unter Behinderung der Verharzung während der Darstellung möglichst quantitativ aus dem Hopfen zu gewinnen, bei der Destillation die Luft vollständig fernzuhalten, und statt dessen sie im Kohlensäurestrom vorzunehmen, gleichwie Filtrationen, Extraktionen usw.; eventuell auch hierbei Kohlensäuredruck anzuwenden und nur bei Temperaturen zu arbeiten, welche 15° C nicht überschreiten. Damit gelang es, eine sehr hohe Ausbeute an kristallisierten α- und β-Bittersäuren zu gewinnen. Zur Trennung des α-Harzes von der α-Bittersäure bediente er sich des bekannten Mittels der Fällung mit Bleiazetat und Ausscheidung des Bleis durch Schwefelwasserstoff, aber nicht in alkoholischer Lösung, sondern in ätherischer Verteilung, und wandte dann Petroleum in eiskaltem Zustande an, welches das α-Harz leicht löst, so daß es beim Ausgießen auf gekühlte Gipsplatten schnell aufgesogen wird, während die kristallisierte α-Bittersäure zurückbleibt. Das durch die Gipsplatten aufgesogene α-Harz ist nach Zerstoßen der Gipsplatten durch Äther wieder zu gewinnen und durch Überführung in das Bleisalz als α-Harz zu identifizieren.

Seyffert bestätigt die schnelle Verharzung der α-Bittersäure, wie z. B. ein Versuch zeigt, bei dem eine wäßrige Kupfersulfatlösung, welche beim Schütteln einer Suspension von α-Bittersäure in Äther keine Färbung ergibt, nach längerem Stehen mit der Äther-Bittersäure-Suspension und wiederholtem Schütteln eine gelbgrüne Färbung annimmt, als Folge des Überganges der α-Bittersäure in das α-Harz und der Bildung von löslichem α-Harz-Kupfer.

Seyffert trennt auch diese β-Bittersäure von dem β-Harz durch Behandlung mit Petroleum.

Welchen bedeutenden Einfluß die Harze auf die Lösung der sonst schwer löslichen Bittersäuren ausüben, zeigte ein Versuch Seyfferts: Das Kupfersalz der α-Bittersäure, welches in Äther nicht löslich ist, wird durch Zufügen von etwas α- oder β-Harz oder durch die Kupferverbindungen beider Harze leicht gelöst.

Die Kenntnisse der β-Bittersäure wurden durch Arbeiten von Lintner und Barth[1]) erweitert, welche die β-Bittersäure durch Behandlung von Lupulin mit Petroläther und durch Umkristallisieren in Methylalkohol in kristallinischer Form rein darstellten und fanden, daß der Schmelzpunkt bei 92° C liegt, die sehr spröden Kristalle an der Luft allmählich unter Entwicklung eines Fettsäuregeruches verharzen, noch schneller, wenn Lösungsmittel an den Kristallen haften, und welche damit wieder alle Feststellungen früherer Forscher von der leichten Verharzung bestätigten. Es wird deshalb von ihnen empfohlen, die kristallinische Säure in eingeschmolzenen Glasröhren, bzw. unter indifferenten

[1]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1900, S. 509.

Gasen aufzubewahren, um die Verharzung zu verhindern. Bezüglich des Verhaltens der β-Bittersäure gegenüber Wasser und anderen Lösungsmitteln fanden sie ebenfalls alte Feststellungen bestätigt, insofern, als die β-Bittersäure in Wasser unlöslich, in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln aber leicht löslich ist, und in der alkoholischen Lösung einen reinen, intensiven bitteren Geschmack besitzt. Sie übernahmen als Bezeichnung für die β-Bittersäure, welche bei der Oxydation mit Permanganat in alkoholischer Lösung Valeriansäure liefert, den von Bungener[1]) gegebenen Namen Lupulinsäure und geben ihr die Formel: $C_{25}H_{36}O_4$.

Die Reindarstellung der kristallinischen Bittersäuren wird in späteren Arbeiten durch noch weit sicherere Methoden möglich gemacht. Bamberger u. Landsidl[2]), welche zwecks Reinigung von den Harzen den Petrolätherauszug mit Natriumbikarbonat geschüttelt hatten, kristallisieren das Bleisalz der α-Bittersäure aus Eisessig und Azeton, bzw. Alkohol um.

Auch Lintner u. Schnell[3]) bedienten sich der von Bamberger und Landsidl angewandten Methode der Umkristallisation über Eisessig und Azeton, bzw. Alkohol und untersuchten die α-Säure, welche nach Zutritt von Luftsauerstoff in α-Harz übergeht, das seinerseits eine stärkere Säure als die α-Bittersäure selbst ist, auf die unter besonderen Versuchsanstellungen erhaltenen Spaltungsprodukte. So fanden sie bei der Einwirkung alkoholischer Natronlauge neben Harzen und Valeriansäure ein kristallisierendes Spaltungsprodukt, welches im Unterschied zu der α- und β-Säure selbst nach monatelangem Liegen an der Luft, nicht verharzt, — diese Feststellung wurde auch späterhin von anderen Autoren gemacht[4]) — in den bekannten Lösungsmitteln leicht, dagegen in Wasser schwer löslich ist, und in alkoholischer Lösung einen intensiv bitteren Geschmack besitzt; durch Alkalien rasch gelöst und durch Ansäuern wieder ausgefällt wird. Sie bestimmten es als eine Oxyketosäure von der Formel $C_{15}H_{24}O_4$, und bezeichneten sie als Humulin, bzw. Humulinsäure, während sie für die α-Säure, welche keine echte, sondern, da sie eine Laktongruppe enthalte, eine Pseudosäure sei, die Bezeichnung Humulon wählten. Bezüglich der Entstehung von Humulinsäure beim Kochen in wäßrigen Lösungen mit Puffersubstanzen und einem ph, welches dem Würze-ph entspricht, stellten sie fest, daß nur spurenweise Bildung davon stattfindet.

Siller[5]) verfährt in ähnlicher Weise: Hopfenlupulin wird mit Äther erschöpfend extrahiert, der Ätherauszug bei einer 40—60° C

[1]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen, 1884.
[2]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen, 1902, S. 461.
[3]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen, 1904, S. 666.
[4]) Wochenschrift f. Brauerei 1927, S. 455.
[5]) Zeitschrift f. Nahrungs- und Genußmittel 1909, S. 241 u. f.

nicht überschreitenden Temperatur der Destillation unterworfen, und der Rückstand in kaltem Methylalkohol gelöst. Dabei scheidet sich das Wachs ab. In der alkoholischen Lösung wird mit heißer, gesättigter methylalkoholischer Bleiazetat-Lösung die α-Bittersäure als Bleisalz gefällt und durch Waschen mit Äther gereinigt. Um die α-Säure aus dem Salz abzuscheiden, wird das Salz erst durch Auflösen in heißem Eisessig, erneutes Fällen mit Alkohol und Auswaschen mit Alkohol und Äther gereinigt. Das so erhaltene, hellgelb gefärbte Bleisalz der α-Bittersäure ist geruchlos, fühlt sich beim Zerreiben zwischen den Fingern harzig an, und wird beim Zerreiben in der Reibschale stark elektrisch. Die Abscheidung der α-Säure erfolgt, indem man das Bleisalz mit Äther vermischt, und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich das Bleisulfat in weißen Kristallen zu Boden setzt, die abgeschiedene α-Säure sich in der darüberstehenden Ätherschicht in goldgelber Farbe löst. Aus der ätherischen Lösung kristallisiert sie dann beim Verdampfen des Äthers im Vakuum-Exsikkator aus.

Die α-Säure ist eine schwache Säure, verhält sich gegen Alkalien einbasisch und bildet mit Schwermetallen sekundäre Salze. Im Unterschied zu den früheren Beobachtungen stellte Siller fest, daß die α-Säure bei gewöhnlicher Temperatur und Luftzutritt unverändert bleibt; wenn sie indes verunreinigt ist, so findet, wie auch alle früheren Arbeiten erkennen lassen, durch langsame Autoxydation eine Umwandlung in Harz statt. Auch längeres Erhitzen auf höhere Temperatur führt schnell zur völligen Verharzung.

Barth hatte schon auf den schnellen Verharzungsvorgang, der bei längerem Erhitzen auf 100° C eintritt, hingewiesen. Diese, durch Sauerstoffaufnahme hervorgerufene Veränderung ging, nach Feststellungen von Siller, bei der α-Säure und einer Erhitzungsdauer von 30 Stunden so weit, daß die geschmolzene Substanz zu einer festen, braunen, spröden Masse erstarrte, welche einen unverkennbaren Geruch nach Fettsäuren und besonders nach Valeriansäure besitzt, und in alkoholischer Lösung mit Bleiazetat keine Fällung mehr gibt. Daß es sich hier um einen Oxydationsvorgang handelt, ließ sich durch den Parallelversuch beweisen, bei welchem die Erhitzung der α-Säure im Kohlensäurestrom vorgenommen wurde, und bei dem sich herausstellte, daß die erhitzte Substanz zu einer gelben, kristallinischen Masse erstarrte, in deren alkoholischer Lösung Bleiazetat den bekannten starken gelben Niederschlag hervorrief, wie ihn α-Säure erzeugt.

Während sich alkoholische Lösungen der reinen α-Säure monatelang unverändert halten, findet nach kurzem Durchleiten der Luft schon eine Verharzung statt, und in der, nach dem Verdampfen des Alkohols verbleibenden klebrigen, hellgelben Masse tritt auch keine Bleiazetatfällung mehr ein.

Siller befaßte sich auch mit der näheren Untersuchung des

γ-Harzes (Hartharz), und schied dabei 2, sich durch Farbe, Verhalten gegen Lösungsmittel usw. unterscheidende Harzbestandteile ab. Das eine, γ_1-Harz, stellt ein zitronengelbes, beim Zerreiben zwischen den Fingern sich nicht mehr klebrig anfühlendes Pulver dar, welches sich in Alkohol und Äther, desgleichen Kali- bzw. Natronlauge, leicht löst, und in alkoholischer Lösung intensiv bitter, beim Kochen mit Wasser aber nur schwach bitter schmeckt. Das andere, γ_2-Harz, stellt ein schmutzig-gelbes Pulver dar, das in Äther unlöslich, oder fast unlöslich ist, und in alkoholischer Lösung nicht bitter schmeckt. Beide Harze sind in Petroläther unlöslich. Der Umstand, daß ein Teil des Hartharzes (γ_2-Harz) Lösungsfähigkeit in Äther nicht mehr besitzt, während bei der Extraktion des Hopfens mit Äther auch dieser Anteil in Lösung geht, wird dadurch erklärt, daß die Ätherlösung der anderen Harze, zumal in konzentrierter Form, zugleich ein Lösungsmittel für das in Äther allein nicht lösliche γ_2-Harz bildet.

Statt dieser Art der Reindarstellung der α-Säure, mit welcher erhebliche Substanzverluste, zum Teil auch Veränderungen durch die Behandlung mit heißem Eisessig verbunden sind, empfiehlt Wöllmer[1]), das Bleisalz der α-Säure, unter Ausschaltung der Umkristallisierung durch heißen Eisessig, zu zerlegen, und die α-Säure in konzentrierter alkoholischer oder benzolischer Lösung mit 0-Phenylendiamin in der Kälte zu fällen, in Benzol umzukristallisieren, sodann mit verdünnter Salzsäure und Äther zu behandeln, wobei die α-Säure in die ätherische Lösung übergeht, aus der sie sich dann kristallinisch ausscheidet.

Ergänzungen zur Reinigung erbrachten später noch Windisch und seine Mitarbeiter[2]).

Die reine α-Säure Wöllmers, deren Schmelzpunkt bei 65 bis 66,5 gefunden wurde, löst sich in kochendem Wasser in sehr geringen Mengen, und scheidet sich beim Erkalten in Form schwach milchiger Trübung teilweise wieder aus, während ein anderer Teil in Lösung verbleibt. Die Lösung zeigt rein bitteren Geschmack. In gleicher Weise ist die Lösung der Säure in Alkohol bitter schmeckend, während die α-Säure, gleich wie die β-Säure, in fester Form nur schwach bitter schmeckt. Mit Bleiazetat bildet sich ein gelbes, in Nadeln kristallisierendes Bleisalz, mit Kupfersulfat ein amorphes, grünes Kupfersalz, was auch schon M. Hayduck[3]) bei dem α-Harz festgestellt hatte, dem es auch, gleichwie vorher H. Bungener[4]) möglich war, die β-Bittersäure in reiner Form zu gewinnen; nicht aber die α-Säure, da sie an der Luft leicht wieder verharzt. Behandlung mit alkoholischer Kali- oder Natron-

[1]) Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft 1916, S. 780.
[2]) Wochenschrift f. Brauerei 1924, S. 175.
[3]) Wochenschrift f. Brauerei 1888, S. 937.
[4]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1884.

lauge führt die α-Bittersäure, das Humulon, in Humulinsäure, Hexensäure, Essigsäure, Isobutyraldehyd und harzige Stoffe über.

Eine Bestätigung der von Lintner u. Schnell gemachten Beobachtungen, daß das aus α-Säure entstehende Weichharz eine wesentlich stärkere Säure ist, als α-Säure selbst, und daß das Weichharz kein einheitlicher Körper ist, erbrachten Versuche von Windisch, Kolbach und Schleicher[1]), welche auch feststellten, daß eine Bildung von Hartharz aus der α-Säure beim Kochen in wäßrigen Lösungen nur bei Gegenwart von Sauerstoff eintritt, und daß, gleich wie auch Wöllmer fand, das Hartharz kein einheitliches Produkt darstellt, sondern ein Oxydationsprodukt der α-Säure bildet. Für die Hartharzbildung ist außerdem die Reaktion der Kochflüssigkeit insofern von Bedeutung, als sie bei einem ph, kleiner als etwa 7,0 leichter vonstatten geht, als bei einem höheren ph, infolge des Umstandes, daß in ersterem Falle die α-Säure mehr kolloidal gelöst, in letzterem Falle molekular gelöst ist, und daß kolloidal gelöste Säure leichter zur Sauerstoffaufnahme befähigt ist.

Die Feststellung von Lintner und Schnell, daß sich Humulinsäure beim Kochen in schwach saurer Lösung nur spurenweise bildet, wird gleichfalls durch Arbeiten von Windisch und seinen Mitarbeitern bestätigt, welche zudem feststellten, daß die Humulinsäure nicht unmittelbar aus der α-Säure, sondern erst nach Übergang der α-Säure in ein Weichharz „A" in der Weise entsteht, daß dieses einesteils unter Abspaltung von Isobutyraldehyd in ein Weichharz „B" übergeht, das wieder unter Abspaltung von Essigsäure in Humulinsäure übergeht, während ein anderer, und zwar kleinerer Teil von Weichharz „A" unter Abspaltung von Hexensäure direkt Humulinsäure bildet. Die Weichharze (Harzkörper „A", der als eine relativ starke Säure erkannt wurde; Harzkörper „B", der wahrscheinlich eine ähnlich starke Säure darstellt), konnten indes noch nicht rein dargestellt werden.

Mit Hilfe der stalagmometrischen Methode unternahmen es Lüers und Baumann[2]), die Lösung der Bitterstoffe in Wasser und Würze und die Veränderungen beim Hopfenkochen zu verfolgen. Sie fanden dabei in Übereinstimmung mit Mohr, daß sich die Bitterstoffe, welche sich aus ihren wäßrigen Lösungen z. B. durch Tierkohle, Gelatine usw. gemäß den für die Adsorption geltenden Gesetzen adsorbieren lassen, zum allergrößten Teil kolloidal, und nur zu einem sehr kleinen Teil zu echten Lösungen lösen, daß die Lösung im Anfang mehr eine suspensoide ist, nach und nach aber, unter der Wirkung von Elektrolyten mehr in eine emulsoide übergeht. Von den vorhandenen Salzen und ihrer Stellung zur Hoffmeisterschen Ionenreihe hängt es ab, in welchem Umfange

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1927, Nr. 40—43.
[2]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1920, S. 65.

die Veränderung des Dispersitätsgrades sich vollzieht. So verringern die stark hydratisierten Ionen, wie das Sulfat- und Tartrat-Ion, infolge ihres stärkeren Wasserbindungsvermögens, die Oberflächenspannung stärker als die schwach hydratisierten Ionen (Chlor-, Jod-, Nitrat Ion) und salzfreies Wasser. Diese Unterschiede wirken sich derart aus, daß die Lösung in Seignettesalz hauptsächlich eine molekulare Dispersion, die von Humulon in reinem Wasser dagegen nur eine kolloidale bildet. Erniedrigend auf die Oberflächenspannung wirken auch Gelatine und kolloidale Eiweiß- bzw. Eiweißabbauprodukte, wogegen Dextrin und lösliche Stärke, sowie die kristalloiden Eiweißabbaustoffe keine, oder nur unwesentliche Veränderungen hervorrufen.

In welcher Weise die Veränderungen beim Kochen von Humulon in Wasser und Würze vor sich gehen, konnte an Versuchen gezeigt werden, welche ergaben, daß, bei etwa 20 Minuten langer Kochzeit von Humulon in Wasser nur erst eine ganz unbedeutende Erhöhung der Oberflächenspannung stattfindet, und daß sie erst im Verlauf von 2stündiger Kochzeit erheblich wird, während beim Kochen von Humulon in Würze schon im Verlauf von 1 Stunde eine ziemlich erhebliche Erhöhung eintritt, mit Fortsetzung der Kochzeit aber eine Verlangsamung erfolgt. Dabei unterliegt indes das Humulon beim Kochen in Würze im allgemeinen einer geringeren Veränderung als beim Kochen in Wasser, was darauf zurückzuführen ist, daß es durch die Kolloidstoffe der Würze einen gewissen Schutz gegen Zersetzungen erfährt.

Weiterer Aufklärung der Vorgänge bei der Verharzung, namentlich der α-Bittersäure, waren Arbeiten von Windisch, Kolbach und anderen[1]) gewidmet. Außer den Bestätigungen von, durch frühere Arbeiten gewonnenen Ergebnissen, daß die α-Bittersäure (Humulon), langsamer oxydiert wie Lupulon und die Harze, daß Verunreinigungen, Gegenwart von Wasser, sowie Erhitzung die Oxydation fördern, daß Fernhalten des Sauerstoffs ein Schutz gegen Zersetzungen ist, selbst bei Gegenwart von Wasser und bei Erhitzung, sogar wenn dabei eine Temperatur von 100° C 6 Stunden lang gehalten wird, daß die Oxydation sich über das Peroxyd vollzieht, führten diese Untersuchungen teils zu abweichenden Befunden älterer Feststellungen, teils zu neuen Gesichtspunkten für die Verharzungsvorgänge.

So wurde z. B., abweichend von Siller, gefunden, daß alkoholische Lösung von Humulon auch nach 4tägigem Durchleiten von Luft unverändert bleibt, und eine Oxydation erst eintritt, wenn das Humulon z. B. durch entsprechenden Zusatz von Wasser zu der methylalkoholischen Lösung in einen kolloidalen Zustand versetzt wird. Für die Verharzung kommt einesteils Autoxydation, anderenteils Sauerstoffübertragung durch Stoffe ungesättigter Natur, wie Harze und das Hopfen-

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1926, S. 349 ff.

öl in Betracht, welche den Sauerstoff leicht adsorbieren und auf Humulon übertragen. Andererseits kann der Zersetzungswirkung eine Schutzwirkung gegenüberstehen, welche von dem aus der Oxydation des Humulon gebildeten Harz, infolge seiner, die Diffusion von Sauerstoff verhindernden Eigenschaften ausgeübt wird.

Diese Vorgänge sind geeignet, für die Lagerung des Hopfens gewisse Anhaltspunkte zu geben, wie z. B. die Frage zu erörtern, frischen, nicht aber schon längere Zeit gelagerten Hopfen (wegen der Gefahr der Übertragung von Sauerstoff durch die schon gebildeten Peroxyde), kurze Zeit auf etwa 80° zu erhitzen, um die Oberflächen der Bitterstoffe durch Zusammenschmelzen zu verkleinern, die Angriffsfläche für den Sauerstoff zu verringern und einen Schutz durch einen Hartharzüberzug zu schaffen. Auch bei der Lagerung treten solche Schutzwirkungen nach einiger Zeit ein, nachdem sich genügende Mengen Hartharze gebildet haben. Dieser Schutz kann unter Umständen schon nach wenigen Monaten wirksam sein.

Nach Untersuchungen von Harmann[1]) kann Hopfen 10 Stunden lang auf 50—60° C erhitzt werden, ohne daß eine Zerstörung der Weichharze stattfindet.

Dann war auch später von Burgess[2]) auf Grund seiner Untersuchungen darauf hingewiesen, daß das Erhitzen von Hopfen auf Temperaturen bis zu 90° C (Lufttemperatur), entsprechend einer Temperatur im Hopfen von 60° C, keine Veränderungen des Weichharzgehaltes herbeiführt; bei längerem Erhitzen indes eine mit der Dauer der Zeit zunehmende wesentliche Veränderung des Weichharzes vor sich geht.

I. $3^1/_2$stdg. Erhitzen auf 100° C Verminderung des Weichharzgeh. von . . . . . 7,8 : 6,2%
II. 8stdg. Erhitzen auf 100° C Verminderung des Weichharzgeh. von . . . . . 8,7 : 4,1%
III. 13stdg. Erhitzen auf 100° C Verminderung des Weichharzgeh. von . . . . . 8,8 : 5,9%
IV. ½stdg. Erhitzen auf 100° C Verminderung des Weichharzgeh. von . . . . . keine
V. 1 stdg. Erhitzen auf 100° C Verminderung des Weichharzgeh. von . . . . . Beginn

Für die Bestimmung der Bittersäuren und des Verhältnisses zwischen diesen und den Weichharzen suchten Pyman, Rogerson und Walker[3]) unter Berücksichtigung des Umstandes, daß

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1911, S. 385.
[2]) Burgess, Journ. of the Inst. of Brewing Nr. 29, S. 403 aus Wochenschrift f. Brauerei 1923, S. 159.
[3]) Journ. of the Institut of Brewing 1924, 30. S. 570, aus Wochenschrift f. Brauerei 1924, S. 161.

bei der Extraktion mit Äther, bzw. Petroläther außer den Bitterstoffen auch noch andere Bestandteile, wie fettartige Stoffe von neutraler Beschaffenheit, als auch Ester und freie Säuren gelöst werden, Methoden zur Anwendung zu bringen, welche sowohl eine Trennung der kristallinischen Bittersäuren von den Harzen als zugleich auch eine gründlichere Trennung dieser Beistoffe gestatten.

Sie bedienten sich dazu verdünnter Alkalilösungen, durch welche die Beistoffe teils als lösliche, teils als unlösliche Salze extrahiert wurden. Zur Anwendung gelangten für die Bestimmung des neben dem Humulon vorhandenen α-Weichharzes 2%ige Natriumbikarbonatlösung; für die Bestimmung des neben dem Lupulon vorhandenen β-Weichharzes hintereinander 1%iges Ammoniumkarbonat-, 1%ige Sodalösung und 1%ige Kalilauge. Für die Bestimmung des α-Harzes neben Humulon wurde von dem Bleisalz ausgegangen. Nach der Zersetzung durch Schwefelsäure wurde dann die ätherische Lösung des α-Harzes mit der verdünnten Alkalilösung geschüttelt, aus der ätherischen Lösung durch Verdunsten des Äthers das Humulon in Methylalkohol als Bleisalz gefällt und über o-Phenylendiamin gereinigt.

Bei der Bestimmung der Fremdstoffe und des Anteils an Harz und Lupulon in dem β-Weichharz erfolgte zuerst die Abscheidung des α-Harzes in Form des Bleisalzes, worauf alsdann die verdünnten Alkalilösungen nebst Petroläther zugesetzt und geschüttelt wurden, um dadurch eine Trennung der in Petroläther löslichen, und der in den verdünnten Alkalien löslichen Bestandteile herbeizuführen.

Auf Grund dieses Analysenganges, dessen Zuverlässigkeit z. B. in bezug auf die Bestimmung des Humulon-Gehaltes durch vergleichende Bestimmungen nach dieser und der Wöllmerschen Methode nachgewiesen wurde, stellte sich der Gehalt an, durch Petroläther löslichen Bitterstoffen und zwar an α-Harz auf 6,5%, an β-Harz auf 3,0%, an Nebenprodukten in der β-Fraktion 2,0%; der Gehalt an Humulon in α-Harz auf 32—34%.

Die Zusammensetzung der Weichharze α und β (wahre Weichharze).

I. α-Harz, einschließlich Humulon			60,5%
II. β-Harz, zerlegt in			
a) lösl. in 1%iger wäßriger Ammonium-Karbonat-Lösung		5,5%	
b) lösl. in 1%iger wäßriger Sodalösung			
Harz	7,0%	8,0%	39,5%
Lupulon	0,9%		
c) lösl. in 1%iger wäßriger Natronlauge			
Harz	12,0%	26,0%	
Lupulon	14,0%		

Auf 100 g β-Harz kommen:	
a) Harz, lösl. in 1%iger Ammonium-Karbonatlösung . .	13,8%
b) Harz, lösl. in 1 „ Sodalösung	17,8%
Lupulon, lösl. in 1%iger Sodalösung	2,4%
c) Harz, lösl. in 1%iger Natronlauge	30,5%
Lupulon, lösl. in 1%iger Natronlauge	35,5%
	100,0%

Nach Untersuchungen von englischen und kalifornischen Hopfen stellte sich das Verhältnis der α-Fraktion (α-Harz und Humulon) zur β-Fraktion (β-Harz und Lupulon) wie 47 : 53, in einem anderen Falle wie 53 : 47, und das Verhältnis von Neutralsubstanzen zu der gesamten β-Fraktion wie 40 : 100.

Wöllmer[1]) gibt als Ergebnis von etwa 100 Analysen frischer Hopfen verschiedener Jahre das Verhältnis von Humulon : β-Anteil : γ-Harz mit (30—40) : (41—58) : 12 an, entsprechend einem Verhältnis von Gesamtharz zu Humulon wie 100 : (43—70).

Windisch und seine Mitarbeiter geben das Verhältnis von Gesamtharz zu Humulon 100 : (30—40) an.

Überraschend bei den Walkerschen Feststellungen ist der hohe Gehalt an Weichharz, sowohl der α- wie β-Fraktion, namentlich aber der an neutralen Bestandteilen, welche in Petroläther löslich sind. Die weitgehenden Abweichungen von den Feststellungen aller anderen Forscher dürften namentlich auf zwei Momente zurückzuführen sein, von denen je nach Art des Hopfens das eine bzw. das andere von erhöhterer Bedeutung dabei zu sein scheint. Einmal sind es andere Hopfen, welche zur Untersuchung gekommen sind, welche, wie bekannt, sich erheblich von den festländischen im Aufbau der Dolden und im Harzgehalt unterscheiden, sodann sind Methoden zur Anwendung gebracht, welche die Oxydation der kristallisierbaren Säuren wesentlich begünstigen, so daß bei der quantitativen Ermittlung des Humulons viel Substanz verloren geht. Die Walkerschen Zahlen werden deshalb mindestens mit einer gewissen Vorsicht betrachtet werden müssen.

In Zusammenfassung aller bisher über die Bitterstoffe des Hopfens gewonnenen analytischen Feststellungen läßt sich folgendes Bild von der Art derselben aufstellen:

Gesamtharz, umfassend die kristallisierbaren Bittersäuren, Weichharze und Hartharze; gewomnen durch Extraktion mit Äther.

Bittersäuren, kristallisierbar, umfassend α-Bittersäure (Humulon) und β-Bittersäure (Lupulon); in Petroläther löslich.

Weichharze, umfassend α-Weichharz und β-Weichharz; in Petroläther löslich.

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1925, S. 1.

Die γ-Hartharze, umfassend γ_1 und γ_2. Ersteres in Äther löslich, in Petroläther unlöslich und in alkoholischer Lösung bitter schmeckend; letzteres in Äther und Petroläther unlöslich und in alkoholischer Lösung nicht bitter schmeckend. Sie bilden sich aus α- bzw. β-Bittersäure über die entsprechenden Weichharze derart, daß die α-Bittersäure über α-Weichharz in γ_1 und schließlich in γ_2 übergeht; in gleicher Weise die β-Bittersäure über β-Weichharz in γ_1 bzw. γ_2 Hartharz. Die aus α-Bittersäure hervorgegangenen Hartharze kann man auch als a_1-Hartharz, bzw. a_2-Hartharz, und die aus β-Bittersäuren hervorgegangenen Hartharze als b_1- und b_2-Hartharz bezeichnen.

Bezüglich der Eigenschaften der Bittersäuren, deren Konstitution nach Vorarbeiten von Wöllmer[1]), Wieland[2]) und Martz[3]) endgültig Aufklärung fand, und der Harze kann nachfolgendes als feststehend angenommen werden:

3. Die Reinkörper und ihre Eigenschaften.

α-Bittersäure ($C_{21}H_{30}O_5$).
(Humulon.)

[Humulon sowohl wie Lupulon sind als chinolartige Derivate des Phloroglucin bezw. als eine Verbindung von Phloroglucin und Isopren anzusprechen.]

In methylalkoholischer Lösung durch Bleiazetat als Bleisalz in gelben Nadeln fällbar, stellt sie einen kristallinischen Körper von rhombischen Tafeln von schwach saurer Eigenschaft dar, und bildet mit Alkalien einbasische, mit Schwermetallen zweibasische Salze, z. B. mit Kupfersulfat ein amorphes grünes Kupfersalz. Sie hält sich im Trockenzustand bei Luftzutritt und gewöhnlicher Temperatur lange Zeit unverändert, verharzt indes bei Gegenwart von Verunreinigungen, Wasser, und bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur. Bei einer Erhitzungsdauer von 30 Stunden auf 100° C entsteht aus der geschmolzenen Substanz beim Abkühlen eine feste, spröde braune Masse von Valeriansäure-Geruch. Erfolgt Erhitzung im Kohlensäurestrom, findet eine Oxydation hingegen nicht statt. Die Verharzung geschieht teils durch Autoxydation teils durch Sauerstoffübertragung von ungesättigten Stoffen wie z. B. Harze und Hopfen-Öl. Der Schmelzpunkt wird teils mit 63—64° teils mit 65,0—66,5° angegeben.

Die α-Bittersäure ist in den bekannten Lösungsmitteln leicht löslich, löst sich aber in kochendem Wasser nur in sehr geringen Mengen, und scheidet sich beim Erkalten teilweise wieder aus. Die in Lösung gegangenen Anteile sind zum allergrößten Teil kolloidal und nur zum klein-

[1]) Berichte d. Dtsch. chem. Gesellschaft 1925, S. 672.
[2]) Berichte desgl. 1925, S. 102, 2012.
[3]) Desgl. 1926, S. 2352.

sten Teil molekular verteilt. Gleich wie die alkoholische Lösung ist die wässerige Lösung von rein bitterem Geschmack. Durch Behandlung mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge wird die α-Bittersäure in Humulinsäure, Hexensäure, Essigsäure, Isobutyraldehyd und harzige Stoffe übergeführt. Der Übergang der α-Säure in Humulinsäure erfolgt dabei über die Bildung von Weichharz A und B. Bei der Hydrierung mit Palladium bildet sich Isopentan und Humulo-Hydrochinon. Mit Ferriazetat und Eisenchlorid bildet sich sofort eine intensiv rote Färbung. Sie addiert Brom, entfärbt Baeyers Reagenz sofort und bildet mit o-Phenylendiamin eine Verbindung, welche auch zur Reindarstellung der Säure benutzt wird.

β-Bittersäure ($C_{26}H_{38}O_6$). (Lupulon.)

Sie ist von kristallinischer Struktur (weiße Nadeln), hat einen Schmelzpunkt von 92° (Lintner und Barth), bzw. 94,5—95,5 (Walker), ist in Wasser unlöslich, in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln aber leicht löslich, in der alkoholischen Lösung von reinem, intensiv bitterem Geschmack und stellt eine Säure von schwach saurer Eigenschaft dar. Den quantitativen Gehalt an β-Bittersäure bei einem Hopfen festzustellen, ist wegen der erheblichen Zersetzungen bei der Reindarstellung unmöglich. An der Luft verharzt sie allmählich durch Autoxydation unter Entwicklung eines Fettsäuregeruchs, noch schneller bei Gegenwart von Lösungsmitteln. Zum Schutz gegen Zersetzungen ist es daher ratsam, sie in eingeschmolzenen Glasrohren unter indifferenten Gasen aufzubewahren.

Sie bildet nur einbasische Salze. Bei der Hydrierung mit Palladium entsteht Isopentan und wahrscheinlich ein Tribenzoat. Mit Ferriazetat und Eisenchlorid bildet sich erst nach längerem Stehen oder Erwärmen eine schwach rotbraune Färbung. Von Natronlauge wird sie weniger leicht angegriffen als Humulon. Gegen Brom, Beyers Reagenz und o-Phenylendiamin verhält sie sich wie Humulon. Bei Verwendung von Karbonatwässern löst sich β-Bittersäure in erheblich größerem Maße als α-Bittersäure.

Die β-Bittersäure ist nur in untergeordnetem Maße imstande, schaumerhöhend und schaumhaltend zu wirken. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Würze und wegen der relativ schwach bitternden Kraft kommt ihr eine erhebliche Bedeutung als Bittergeschmacksstoff für das Bier nicht zu.

γ-Harz (Hartharz).

Das γ-Harz (Hartharz) kommt in zwei Modifikationen vor: γ_1-Harz stellt ein zitronengelbes, in Alkohol und Äther, sowie in Alkalien leicht lösliches Pulver dar, welches in alkoholischer Lösung intensiv

bitteren Geschmack besitzt, in wäßeriger Lösung aber nur schwach bitter schmeckt.

γ_2-Harz ist ein schmutzig-gelbes Pulver, in Äther unlöslich, bzw. fast unlöslich, löst sich aber in Alkohol ohne Erzeugung eines bitteren Geschmacks. In Petroläther sind beide unlöslich.

Da dem γ-Harz weder schaumgebende noch bittermachende Eigenschaften in irgendwie nennenswertem Grade innewohnen, ist ihm ein Brauwert überhaupt nicht zuzuerkennen.

4. Das Verhalten der Bittersäuren beim Hopfen-Kochen und Kühlen.

Um die Aufklärung des Verhaltens der Bitterstoffe beim Würzekochen bemühten sich Wiegmann, Mohr, Neumann, Wöllmer, Lüers, Windisch, nur um die hauptsächlichsten Namen zu nennen, und andere.

Neumann [1]) hatte auf Grund seiner Versuche feststellen können, daß durch das Hopfenkochen erhebliche Veränderungen der Weichharze bzw. der Bittersäuren stattfinden, welche einesteils in einer starken Eiweißfällung, andernteils in einer starken Aufhellung der Würze bestehen. Nach ihm stellten sich die Verluste an Bitterstoffen auf 30—40%, und nachweisbar im Bier waren bei einer Hopfengabe von 200 g je hl 0,09 g Bitterstoffe, entsprechend 30% des Gesamtbitterstoffgehaltes.

Zu ähnlichen Ergebnissen war Wiegmann [2]) gekommen, welcher den Verbleib bzw. die Ausscheidung der Bitterstoffe auf dem Wege vom Sudhaus bis zum fertigen Bier verfolgte und dabei fand, daß nach dem Kochen in der heißen Würze rund 20—30% in Lösung sind, in dem Heißtrub etwa 10—38%, beim Abkühlen der heißen Würze etwa 1—2%, bei der Gärung 3—6% ausgeschieden werden; daß unter Berücksichtigung der in den Hopfentrebern verbliebenen, und im fertigen Bier vorhandenen Bitterstoffmengen — nach W.s Untersuchungen bei normalen Bieren von einem Stammwürzegehalt von 11—12% sind es 15—20% — aber 20 bis 60% nicht nachweisbar waren. Die hohen Verluste entstanden bei solchen Suden, bei denen starke bzw. sehr starke Hopfengaben angewendet wurden. Aus diesen Arbeiten ging auch hervor, daß der Hopfen nach kurzer Kochzeit schon seine Bitterstoffe an die heiße Würze abgibt, damit aber noch nicht der höchste Grad der erreichbaren Bitterung erlangt wird, dazu vielmehr erst eine längere Kochzeit erforderlich ist, daß also längere Kochzeit der Würze eine erhöhte Bittere verleiht.

Bezüglich des γ-Harzes wurde gefunden, daß in die Würze 35%, und in den kalten Trub 18% übergegangen waren, und daß der Geschmack der Würze abweichend von sonstigen vielfach gemachten Feststellungen, deutlich bitter war. Es scheint, als ob bei diesen Untersuchungen die

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1912, S. 97.
[2]) Allg. Brauer- und Hopfenzeitung 1912, S. 233.

hohen Kochverluste auf nicht ausreichende Extraktion des Trubs, wie auf Grund späterer Untersuchungen[1]) anzunehmen ist, zurückzuführen sind.

Harmann[2]) fand, daß vom Weichharzgehalt 66—73%, vom Hartharzgehalt 31—38% in Lösung gingen.

Proportionale Beziehungen zwischen den Mengen der in Lösung gehenden Bittersäuren und der Höhe der Hopfengabe, und der Menge des koagulierten Eiweißes bestehen nicht. Bei Anwendung geringerer Mengen Humulon, z. B. löst sich prozentual von der Gesamtmenge der Bittersäuren mehr als bei Anwendung großer Mengen. So fand Wöllmer, daß von 0,125 g 79% und von 0,750 g je Liter nur 43% in Lösung gegangen waren, in letzterem Falle bei der sehr großen Humulongabe aber 2,3 mal mehr Eiweiß ausgeschieden wurde als in ersterem, daß also die wesentlich größere Bittersäuremenge eine erheblich größere Eiweißausscheidung zur Folge gehabt hatte, und daß andererseits mit der stärkeren Eiweißausscheidung eine stärkere Ausscheidung von Bittersäuren vorhanden war. Bei einem anderen Versuch war bei Anwendung von 0,250 g Humulon je Liter Würze der Prozentsatz des in Lösung gehenden Humulons bzw. Lupulons und die Menge des zur Gerinnung gebrachten Eiweißes indes die gleiche wie bei Verwendung von 0,125 g. Vom Humulon waren 64%, vom Lupulon 15% in Lösung gegangen, während sich, zum Teil in Adsorption mit koaguliertem Eiweiß, vom Humulon 24%, und vom Lupulon 76% in Form des kalten Trubs wieder ausgeschieden hatten.

Nicht nachweisbar blieben bei diesen Versuchen von Humulon 12% und vom Lupulon 8%.

Daß auch dem γ-Harz eine, die Eiweißfällung fördernde Wirkung zukommt, hatten schon Winge u. Jansen[3]) festgestellt.

Wöllmer prüfte auch die Frage nach, ob und in welchem Grade die Mitwirkung des Luftsauerstoffes zur Lösung der Bittersäuren notwendig ist. Er fand, daß sie für die Lösung von Humulon ohne Bedeutung, für die Lösung von Lupulon dagegen von erheblicher Bedeutung ist, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich wird:

Angewandt	Sauerstoffzutritt	Bitterstoff in Würze %	Bitterstoff im Niederschlag %
0,250 g Hum.	mit	71	11
0,250 g „	ohne	69	12
0,250 g Lup.	mit	17	73
0,250 g „	ohne	7	90

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1927, Nr. 43, S. 498. Windisch, Kolbach.

[2]) Wochenschrift für Brauerei 1911, S. 387.

[3]) Wochenschrift für Brauerei, 1915, S. 12, aus Comptes rendues des travaux du Lab. Carlsberg.

Bezüglich der Beziehungen zwischen der Löslichkeit der Bittersäuren und der Wasserstoffzahl der Würze stellte W ö l l m e r [1]), welcher sich zu diesem Zweck Würze mit destilliertem Wasser, mit $\frac{n}{100}$ Gipslösung, $\frac{n}{100}$ Kalzium- und Magnesiumbikarbonatlösung bereitete, fest, daß die Löslichkeit vom Säuregrad abhängig ist, und daß sich bei Verwendung des Gipswassers am wenigsten, bei Verwendung der Karbonatwässer am meisten löst, daß aber bei den Karbonatwässern der Prozentsatz an gelöstem Humulon nicht größer ist, als bei Verwendung von destilliertem Wasser für die Würzebereitung; im Unterschied zum Lupulon, das sich bei Verwendung von Karbonatwässern in erheblich größerem Anteil löst.

Angewandt pro Liter Würze	Gemaischt mit	Bitterstoff in Würze %	Bitterstoff im Niederschlag %
0,250 g Humul.	dest. Wasser	77	11
0,250 g Lupul.		15	70
0,250 g Humul.	$\frac{n}{100}$ $CaSO_4$	60	29
0,250 g Lupul.		13	82
0,250 g Humul.	$\frac{n}{100}$ $CaCO_3$	79	4
0,250 g Lupul.		24	60
0,250 g Humul.	$\frac{n}{100}$ $MgCO_3$	77	3
0,250 g Lupul.		40	42

Die Abhängigkeit vom Säuregrad wurde an Lösungen zwischen einem ph von 4,9—6,2 erwiesen.

Die Lösung, welche nach zweistündigem Kochen der Bittersäuren mit Wasser, darauffolgender Abkühlung und Filtration erhalten worden war, stieg beim Humulon auf das 14fache, beim Lupulon auf das 6fache an.

Durch den Versuch stellte sich auch heraus, daß das Lupulon sich viel schwerer als das Humulon löst. Bei allmählicher Zugabe von alkoholischen Lösungen der Bittersäuren, solange, als diese sich noch klar lösten, betrug bei dem ph von 4,9 die Menge des in Lösung gegangenen Humulons 56 mg je Liter, die des Lupulons 8 mg je Liter und bei einem ph von 6,2 die Menge des gelösten Humulon 740 mg je Liter und die des Lupulon 46 mg je Liter. Der geringeren Löslichkeit des Lupulons entsprach es auch, daß die wässerige Abkochung kaum bitter, die des Humulons reichlich bitter schmeckte. Dasselbe Verhalten zeigten die Bittersäuren beim Kochen mit Würze. Auch trat in gleicher Weise wie bei

[1]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1918, S. 1 ff.

den Wasserabkochungen auf Zusatz von geringen Säuremengen Trübung ein.

Wie die Harze, so gehen auch die Bittersäuren beim Kochen in Würze Veränderungen ein. Diese sind der Art, daß nach zweistündiger Kochung die in Würze in Lösung gegangenen und hieraus isolierten Bitterstoffe im Unterschied zu den angewandten Bittersäuren nicht mehr in kristallinischer Form zu gewinnen sind, vielmehr harzigen Charakter behalten, und zum Teil in Petroläther unlöslich bleiben.

Was das Humulon anbetrifft, so geht es beim Kochen in Wasser und Würze zum größten Teil in Harz über (bis zu 80%), von dem wieder der weitaus größere Teil aus Weichharz, der kleinere aus Hartharz besteht. Für den Übergang in Hartharz ist die Mitwirkung von Sauerstoff eine notwendige Voraussetzung. Die Hartharzbildung ist um so größer, je saurer die Flüssigkeit, da dann die α-Säure, bzw. das α-Harz in der leichter angreifbaren kolloidalen Form vorliegt. Der Übergang in Weichharz hat zugleich eine mit Erhöhung des bitteren Geschmacks verbundene leichtere Lösung und Säureerhöhung zur Folge. Die Anwesenheit von Puffergemischen erleichtert, infolge der Umsetzung mit den Alkali- bzw. Erdalkalibestandteilen zu entsprechenden Salzen, die Lösung, die bei Zunahme der sauren Bestandteile des Puffergemisches geringer, bei Abnahme dagegen größer wird. Infolge der stärkeren Säure-Natur der Weichharze ist das α-Harz in höherem Maße zur Salzbildung befähigt als die α-Bittersäure.

Eine Zersetzung in flüchtige Stoffe (Isobutyraldehyd, Essigsäure) und Humulinsäure findet beim Kochen in Wasser und Würze nicht, höchstens spurenweise statt.

Gemäß den Beziehungen zwischen der Löslichkeit und der Wasserstoffionenzahl lösen Gipswässer und karbonatfreie Wässer, auch destillierte Wässer weniger als Karbonatwässer.

Bei Anwendung geringer Hopfengaben geht prozentual mehr von der Bittersäure in Lösung als bei Anwendung größerer Gaben, doch werden in letzterem Falle größere Mengen von Eiweiß zur Ausscheidung gebracht als in ersterem, womit Hand in Hand eine stärkere Ausscheidung von Bittersäuren geht. Der Hauptteil der zur Ausscheidung gelangenden Bittersäure findet sich im Heißtrub, der kleinere scheidet sich beim Abkühlen, bei der Gärung und Lagerung aus. Die Lösung der Bittersäure beim Hopfenkochen erfolgt nicht vollständig; je nach Art der Hopfengaben und der Höhe derselben verbleibt ein kleinerer oder größerer Teil ungelöst. Um den höchsten Grad der Löslichkeit zu erreichen, ist eine Kochzeit von 2—3 Stunden erforderlich.

Bei höherem Säuregehalt der Würze kommt infolge der schweren Löslichkeit der α-Bittersäure und der mehr kolloidalen Verteilung derselben eine größere Menge der Bittersäure durch die Adsorption an Eiweiß zur Ausflockung. Bei Verwendung von Karbonatwässern wird sich

demnach weniger Bittersäure im Trub vorfinden als bei Verwendung von Gipswässern oder mineralstoffarmen Wässern. Das α-Harz ist wegen seiner leichteren Löslichkeit in geringerem Anteil in dem Trub vorhanden als die α-Säure.

Was das Lupulon anbetrifft, so unterliegt es beim Kochen in Wasser und Würze wesentlich geringeren Veränderungen, wie schon aus Versuchen gefolgert werden muß, nach denen bei 2 stündigem Kochen mit 10%iger alkoholischer Natronlauge das Lupulon größtenteils unverändert blieb. Es kommt fast lediglich nur eine Erhöhung der Löslichkeit unter der Einwirkung des Luftsauerstoffes in Frage. Der Säuregrad von Wasser und Würze spielt eine wesentlich geringere Rolle als beim Humulon, dessen Veränderungen hauptsächlich unter der Wirkung der Wasserstoffionen zustande kommen.

Zur Beurteilung der bitternden Wirkung von Humulon und Lupulon beim Hopfenkochen geben nicht nur die Arbeiten Wöllmers[1]), sondern auch die von Winge u. Jensen wichtige und weitgehend klärende Anhaltspunkte, nachdem Mohr[2]) schon auf den großen Einfluß von Kalk- und Magnesiumsalzen auf den Grad der Bitterung hingewiesen, und eine Erklärung dafür in dem höheren Dispersitätsgrad der bitteren Salze gefunden hatte. Vermittels des Ultrafilters bewies er, daß sich die Harze, bzw. Bittersäuren kolloidal in Wasser lösen, daß beim Kochen der kolloidalen Lösung der Dispersitätsgrad verkleinert wird, so daß durch das Ultrafilter Bitterstoffanteile hindurchgehen, welche sowohl durch den bitteren Geschmack, wie durch die von Mohr gefundene, schon kleinste Mengen Bittersäure anzeigende Goldreaktion nachgewiesen wurden. Vermittels dieser scharfen Reaktion zeigte er auch, daß schon bei den kalten Lösungen sich kleine Teile molekular dispers zerteilen, aber noch nicht ausreichen, um geschmeckt zu werden, und durch das Filter hindurchgehen. Bei Verwendung von Wasser mit Kalk- und Magnesiumsalzen beobachtete er nun eine wesentliche Erhöhung der durch das Ultrafilter hindurchgehenden Bitterstoffe.

Daß es sich bei diesen Filtraten um echte Lösungen handelt, ließ sich an Hand des Tyndallphänomens nachweisen, welches zuerst ausblieb, aber sofort auftrat, sobald kleinste Säuremengen zugesetzt wurden, die den Dispersitätsgrad wieder vergröberten. Mit der Vergröberung wurde auch zugleich der Grad der Bitterung, das Schaumvermögen, Schaumbildung und Schaumhaltung wesentlich geringer, woraus zu schließen war, daß für die Bitterung nicht die kolloidal verteilten Bitterstoffe, sondern die echten Lösungen, sei es der freien Harze, bzw. Säuren, sei es die der Salze von Alkalien, sowie Erdalkalien (Kalk und Magnesia) ausschlaggebend sind.

---

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1925, S. 1.
[2]) Jahrbuch der V. L. B. 1913, S. 516.

Winge und Jensen suchten Vergleiche zwischen der Wirkung von α- und β-Bittersäure, und von γ-Harz zahlenmäßig zu erfassen, und bedienten sich zu dem Zweck der kalten Ätherextraktion, und zur Behandlung des Ätherrückstandes, zwecks Abscheidung von Wachs, des Methylalkohols und schließlich zu der Behandlung des metyhlalkoholischen Rückstandes des Petroläthers. Sie fanden, daß die bitternde Wirkung des α-Harzes erst nach langen Kochzeiten zum Ausdruck kam, und daß sich die bitternde Wirkung von $\alpha : \beta : \gamma$, nach einer Kochzeit von 4 Stunden, wie 10 : 7 : 4 verhält.

Auch Wöllmer bestätigte, auf Grund von Versuchen mit Leitungswasser und Würze, daß der α-Bittersäure eine stärker bitternde Kraft innewohnt als der β-Bittersäure. Im Unterschied zu Winge und Jensen, deren Befunde auch von anderen nicht bestätigt wurden, stellte er aber fest, daß das Verhältnis zwischen $\alpha : \beta : \gamma$ ein wesentlich anderes ist, daß seinen Untersuchungen zufolge von der bitternden Kraft des Hopfens 87 Anteile auf das Humulon und 13 Anteile auf das β-Harz einschließlich Lupulon entfallen, während die γ-Harze kaum oder gar nicht daran beteiligt sind.

Es ist demgemäß das Verhältnis der bittermachenden Wirkung von Humulon : β-Anteil : γ-Harz wie 10 : 1,5 : 0 (statt 10 : 7 : 4), und für die bitternde Kraft eines Hopfens kann die Formel Humulon $+ \frac{\beta\text{-Anteil}}{8{,}9}$ aufgestellt werden. Mit Rücksicht darauf, daß die bitternde Kraft des β-Anteils etwa $^1/_6$ der vom Humulon beträgt, läßt sich die bitternde Kraft des Hopfens auch durch die Formel: [Humulon $\times$ $^7/_6$] ausdrücken, was insofern zweckmäßiger erscheint, da einmal Humulon in erster Linie für die Erzeugung des bitternden Geschmacks maßgeblich ist, es aber auch derjenige unter den Bitterstoffen ist, welcher in einwandfreier Form kristallisierbar und quantitativ bestimmt werden kann.

Beim Hopfenkochen ist somit nicht minder damit zu rechnen, daß, wie oben auseinandergesetzt worden ist, Lupulon sich wegen seiner Schwerlöslichkeit nur in geringen Mengen löst, sondern auch damit, daß die in Lösung gegangenen Lupulonanteile auch den schwächeren Bittergeschmack ergeben, als Humulon, welches sich leichter und ausgiebiger löst, und erheblich bitterer ist.

5. Das Verhalten der Bittersäuren bei der Gärung und Lagerung.

Abgesehen von den durch die Abkühlung der Würze hervorgerufenen Ausscheidungen, welche beim Würzelauf mit in den Gärbottich gelangen, werden durch die von der Hefe erzeugten Säuren Ausscheidungen von Humulon und Lupulon, nicht dagegen aber vom γ-Harz, hervorgerufen.

Den wesentlichen Einfluß der Wasserstoffionen auf die Ausscheidung der Bitterstoffe bei der Gärung und die Kräusenbildung beweist auch die Tatsache, daß sich die Kräusen in Wasser mit einem ph von etwa 7,0 zu einer sehr bitter schmeckenden kolloidalen Flüssigkeit lösen, aus der durch Zusatz von Säuren wieder die Bitterstoffe abgeschieden werden. Dabei sind die Ausscheidungen von Humulon stärker als die von Lupulon. Diesen Ausscheidungen, sowie der Abspaltung der Bittersäuren bzw. der bitteren Harze aus den entsprechenden Salzen ist die Bildung der Kräusen, wie schon Hayduck[1]) auf Grund der Untersuchungen der bitteren Harze festgestellt hatte, zuzuschreiben. Daß Bestandteile des Hopfens es sind, welche an der Kräusenbildung wesentlichen Anteil haben, wird allerdings von Balling[2]) schon ausgeführt.

An der Bildung sind mehr die unveränderten und wenig veränderten Bittersäuren als die weitgehenden Umwandlungsprodukte derselben beteiligt. Erstere werden durch die Säuren der Hefe leichter zur Ausscheidung gebracht, als die weitgehenderen Umwandlungsstoffe. Am Ende der Hauptgärung soll α-Säure als solche überhaupt nicht mehr vorhanden, sondern schon vollständig ausgeschieden sein[3]).

Damit dürfte es auch zusammenhängen, daß die unter Verwendung von Karbonatwässern hergestellten Würzen, infolge der reichlichen Bildung weitgehender Umwandlungsstoffe beim Kochen, und der geringeren Wirkung der Hefensäuren auf die Ausscheidungen bei der Gärung bei reichlichen Hopfengaben Biere von bittererem Geschmack liefern, als Würzen mit größerer Azidität, wie sie unter Verwendung von Gipswässern oder karbonatfreien Wässern entstehen.

Obgleich während des Bereitungsverfahrens bis zum Verkauf der größte Teil (70—80%) durch unvollständige Extraktion und durch Ausscheidung in dem Trub, in den Kräusen und im Geläger verloren geht, hat die α-Säure für die Bitterung des Bieres den maßgebendsten Einfluß. Der Bitterungsgrad steht indes nicht in direkter Beziehung zur Höhe des Bitterstoffgehaltes, da der Grad der bitternden Eigenschaften der einzelnen Bitterstoffanteile, wie Humulon, α-Weicharz, Weichharz-A und -B, verschieden ist, das Verhältnis der Anteile zueinander je nach Beschaffenheit des Hopfens, nach der Kochzeit, nach dem ph der Würze, nach der Zusammensetzung des Wassers niemals gleich sein kann, außerdem die Bitterstoffe, teils als freie Säuren, teils in Verbindung mit Alkalien, bzw. Erdalkalien vorhanden sind, und dementsprechend als solche schon geschmackliche Unterschiede aufweisen müssen.

---

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1888.
[2]) Lehrbuch der Bierbrauerei 1845, S. 229.
[3]) Wochenschrift f. Brauerei 1924, S. 199 (Windisch, Kolbach, Rathke).

6. Die Bittersäuren in ihrer Bedeutung für Bitterung und Schaumhaltigkeit.

Über den Einfluß der bitteren Harze, bzw. der Bittersäuren auf Kräusen und Schaumhaltung des Bieres liegen schon von Hayduck[1]) Untersuchungen vor. Er stellte fest, daß die Weichharze, welche zudem die Gärung verzögern, in erheblichem Maße zur Kräusenbildung beitragen, und daß dem α-Harz eine größere Bedeutung dabei zukommt als dem β-Harz, γ-Harz dagegen zur Kräusenbildung nicht imstande ist.

Die Frage der Mitwirkung der Bittersäuren, bzw. der Harze an der Schaumhaltung des Bieres beschäftigte später auch Mohr[2]), welcher nachwies, daß nicht die kolloidal verteilten Bitterstoffe, sondern die echten Lösungen der Harze und Säuren, bzw. deren Alkali- und Erdalkalisalze entscheidend für die Schaumbildung sind, und daß sich im Schaum Bitterstoffe neben Stickstoffsubstanzen anhäufen.

Einen weiteren Beitrag zu dieser Frage liefern Lüers und Baumann[3]), welche auf Grund ihrer Untersuchungen von Humulon-Wasser- und Humulon-Würzelösungen zu dem Ergebnis kamen, daß die Bitterstoffe, und namentlich das Humulon, an der Schaumhaltigkeit deshalb besonders wesentlich beteiligt sind, weil sie eine starke innere Reibung besitzen, sich an der Oberfläche stärker anhäufen, mit Dextrin und hochmolekularen Eiweißabbauprodukten feste Häutchen bilden, und damit ein haltbares Gerüst für die Schaumbläschen liefern, wodurch sich die bekannte Tatsache, daß der Schaum des Bieres bitterer schmeckt, wie das Bier selbst, zweifellos erklären läßt. Der Feststellung der Bedeutung der Bitterstoffe für die Schaumbildung und Schaumhaltung des Bieres dienten weiterhin Arbeiten von Windisch und seinen Mitarbeitern[4]), welche von reinen α- und β-Bittersäuren ausgingen, und eine Bestätigung der alten Hayduckschen Untersuchungsergebnisse brachten, gleichzeitig sie aber noch ergänzten. Bei Bieren, zu deren Bereitung einerseits Humulon, andererseits Lupulon verwandt wurde, ergab sich zu Gunsten des Humulon-Bieres eine bis zum 5fachen größere Schaumbildung, und wurde statt Humulon Humulinsäure verwendet, so zeigte das Humulinsäure-Bier sogar ein wesentlich größeres Schaumhaltungsvermögen als das Humulon-Bier. Die schon aus Arbeiten von Lüers und Schmal[5]) bekannte Beziehung zwischen Azidität und Schaumbildung, wonach hohe Azidität schlechter Schaumbildung, geringe Azidität aber hoher Schaumbildung entspricht, fand durch eingehende neue Versuche volle Bestätigung. Gleichzeitig wurde experimentell bewiesen, daß mit Steigerung der Humulongaben auf 300 mg

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1892, S. 617.
[2]) Jahrbuch der V. L. B. 1913, S. 516.
[3]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1920, S. 65.
[4]) Wochenschrift f. Brauerei 1926, S. 207 f.
[5]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1925, S. 59.

je Liter, bzw. der Hopfengaben auf 5 g je Liter Würze eine Zunahme der Schaumbildung Hand in Hand geht, und daß an dem Schaumbildungsvermögen, wenn auch in wesentlich geringerem Umfange, Lupulon einschließlich Hartharz, nicht dagegen Hopfenwachs, bzw. andere Stoffe der Hopfendolde, beteiligt sind, unter Umständen aber Eiweißstoffe der Dolde beteiligt sein können.

7. Zusammenfassung und Folgerungen.

Zieht man das Fazit aus all diesen von verschiedensten Forschern unter verschiedensten Bedingungen angestellten Untersuchungen, so kann zusammenfassend über das Verhalten der Bitterstoffe folgendes gesagt werden:

Sauerstoff ist für die Lösung von Humulon ohne Bedeutung, für die von Lupulon von erheblicher Bedeutung. Humulon löst sich leichter als Lupulon. Je weniger sauer die Lösungsflüssigkeit ist, um so weitgehender die Lösung; auch Puffersubstanzen begünstigen sie. Besonders Lupulon geht erheblich stärker in Lösung, wenn die Azidität gering ist. α-Harz bildet leichter Salze als β-Harz, sowohl mit den Alkalien wie mit den Erdalkalien der Würze- bzw. Wassersalze.

Beim Kochen werden die anfänglich kolloidal verteilten Bittersäuren bzw. Harze allmählich molekulardispers gelöst. Die Lösung ist aber nur eine unvollständige. Die kristallinische Beschaffenheit der Bittersäuren geht verloren. An ihre Stelle tritt harzige Eigenschaft, teils bildet sich Weich-, teils Hartharz. Auch die Löslichkeitsverhältnisse in besonderen Lösungsmitteln ändern sich. Bei der Umbildung ist die Mitwirkung von Sauerstoff erforderlich. Die Hartharzbildung wird besonders mit zunehmender Azidität begünstigt.

Bei Anwendung geringer Mengen Humulon wird relativ mehr gelöst als bei Anwendung größerer Mengen. Größere Mengen rufen auch größere Eiweiß-Bittersäureausscheidungen hervor, und dabei wird von Lupulon wesentlich mehr gefällt als von Humulon, während γ-Harz nur in kleinerem Umfange in Form der Eiweißkoagulation ausgeschieden wird.

Karbonatwässer lösen Bittersäuren leichter als Gipswässer und destillierte Wässer. Bei ihrer Verwendung geht auch weniger Bittersäureeiweiß in den Trub als bei Verwendung anderer Wässer. Von α-Säure befindet sich im Trub mehr wie von α-Harz.

Die α-Bittersäure bittert stärker als die β-Bittersäure; γ-Harz bittert nur schwach. Die Ansichten über den Grad der Unterschiedlichkeit gehen auseinander. Winge und Jensen stellten eine 1,5fache, Wöllmer eine 6fach stärker bitternde Wirkung der α-Bittersäure gegenüber β-Bittersäuren fest.

Bei der Abkühlung der Würze scheidet sich ein Teil der Bittersäuren wieder aus, desgl. bei der Gärung. An der Kräusenbildung haben diese

Ausscheidungen erheblichen Anteil, und zwar in erster Linie die unveränderten Bittersäuren. Nur etwa 15—30% der angewandten Bittersäuren sind im fertigen Bier wiederzufinden, der Hauptteil ist auf dem Wege über das Sudhaus, über Kühlung, Gärung und Lagerung wieder zur Ausscheidung gebracht.

Auch an der Schaumhaltigkeit haben die Bittersäuren wesentlichen Anteil, und wieder die α-Säure in höherem Grade als die β-Säure.

Da diesen Untersuchungen zufolge wesentliche Bittersäuremengen durch Eiweiß vernichtet werden, und zwar in um so höherem Maße, je größere Hopfengaben zur Anwendung gelangen, so ergeben sich hieraus Richtlinien für Arbeitsmethoden, um die Ausfällung der Bittersäuren zu vermindern. Wird die Würze zuerst ohne bzw. mit nur ganz kleinen Hopfengaben, die man zweckmäßigerweise zur Dämpfung des Schäumens geben soll, gekocht, bis Eiweißkoagulation eingetreten ist, und dann erst der Hopfen zugesetzt, dann werden damit Bedingungen geschaffen, welche eine Vernichtung von Bittersäuren weitgehend verhindern. Allerdings wird das zur Folge haben, daß, wenn man an dem Standpunkt festhalten wollte, den Hopfen 2 Stunden zu kochen, um den höchsten Grad an Löslichkeit zu erreichen, die Kochzeit im ganzen ungewöhnlich lange ausgedehnt werden müßte. Ob das aber zweckmäßig ist, wird natürlich in jedem einzelnen Falle im Hinblick auf die Geschmackseigenschaften des Bieres eingehend zu prüfen sein.

Meine Ansicht, die sich mit der vieler Praktiker deckt, geht dahin, den entscheidenderen Wert der Herausarbeitung der geschmacklichen Eigenschaften des Bieres beizulegen, die sich leicht durch Ausdehnung der Hopfenkochzeit nicht verbessert, sondern verschlechtert. Ich stehe deshalb auf dem Standpunkt, daß es richtiger ist, selbst auf die Gefahr hin der schlechteren Ausnutzung des Hopfens, kürzere Hopfenkochzeiten anzuwenden, wenn die Qualität des Bieres dadurch weitgehendere Veredlung erfährt, was allermeist der Fall ist. Besonders bei Verwendung von karbonathaltigen, und noch mehr bei Karbonatwässern. Aber auch bei Gipswässern trifft das zu.

Eine Gesamtkochzeit des Hopfens von $^3/_4$ bis $1^1/_4$ Stunde, unter Umständen bei Teilung der Gabe in zwei Teile, die kurz hintereinander gegeben werden können, ist dann meist bei diesen Wässern ausreichend genug, wenn hochedelste Qualitätsbiere mit feinstem Hopfenbitter herzustellen sind.

Überdies ist es vielleicht auch gar nicht fraglich, daß durch das Hinausschieben des Hopfengebens auf die Zeit nach der Eiweißkoagulation, selbst bei starker zeitlicher Beschränkung, ein Gewinn an Bittersäure für die Würze entsteht, da der Nachteil der geringeren Lösung bei eingeschränkter Kochzeit durch verminderte Fällung unter Umständen mehr wie ausgeglichen wird, bzw. ausgeglichen werden kann.

G. Die antiseptischen Eigenschaften des Hopfens.

1. Ältere Arbeiten.

Wohl jedem, der sich mit biologischen Arbeiten im Gärungsgewerbe beschäftigt, ist es bekannt, daß zur Züchtung von Milchsäurebakterien, Buttersäurebakterien, Pediokokken u. a. gehopfte Bierwürze nicht verwendet werden kann, da sie einen ungeeigneten Nährboden bildet.

M. Hayduck[1]) war es, welcher zuerst den exakten Nachweis erbrachte, daß der Hopfen starke antiseptische Kraft gegen Bakterien und besonders gegen die vorhin genannten Milchsäurebakterien und Buttersäurebakterien, weniger aber gegen Pediokokken besitzt; gegen Essigbakterien und gegen Hefen dagegen indifferent ist. Er bewies, daß schon eine Gabe von ¼ g auf 1 Liter (entsprechend 50 g je Hektoliter) eine Abwehrkraft besitzt, und diese bis zur Erhöhung einer Hopfengabe von 1 g auf 1 l (200 g je Hektoliter) zunimmt, darüber aber hinaus eine Steigerung nicht mehr wahrnehmbar sei, was er damit begründet, daß bei Verwendung von 1 g je Liter die zur Extraktion benutzte Flüssigkeit (Wasser) schon ausreichend gesättigt sei. Die Versuche wurden mit Malzmaischen, denen die betreffenden Hopfenauszüge zugesetzt waren, angestellt. Bei Ausdehnung der Versuche auf Würze-Hopfenauszüge war die Wirkung die gleiche.

Hayduck zeigte ferner, daß die antiseptische Kraft der Hopfen durchaus keine gleiche ist, sondern eine sehr verschiedene sein kann, und daß Hopfen, welche unter der Ungunst von Lagerungsverhältnissen gelitten haben, mit zunehmendem Alter in ihren antiseptischen Wirkungen eine Verminderung erfahren. Er bewies auch, daß diese Wirkung den Weichharzen, nicht aber dem Hartharz zukommt, und daß selbst die bei der Gärung ausgeschiedenen, in der Decke des Bieres vorkommenden harzigen Bestandteile antiseptisch wirksam sind.

Was die Gerbstoffe anbetrifft, so besitzen sie in den Mengen, in welchen sie in der Würze vorkommen, ebensowenig bakterienhemmende Kraft wie das Hopfenöl[2]).

Nach Richardson[3]) ist der Hopfen auch ein starkes Antiseptikum gegen viele pathogene Krankheitsbakterien (Bacillus thyphosus, coli commune u. a.), nicht aber gegen Schimmelpilze, wie namentlich Penicillium glaucum.

In Ergänzung, aber auch abweichend von den Hayduckschen Feststellungen erbringen eigene Untersuchungen[4]) den Nachweis, daß

---

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1885, S. 267; 1887, S. 397.

[2]) Journ. of the Inst. of Brewing Bd. 29, 1913; Brown u. Clubb nach Wochenschrift f. Brauerei 1913, S. 287.

[3]) Journ. of the Inst. of Brew. 1898, S. 128 aus Wochenschrift f. Brauerei 1898, S. 160.

[4]) Wochenschrift f. Brauerei 1898, S. 285 ff.

der Hopfen auch eine starke antiseptische Kraft gegen Biersarzinen besitzt und die Virulenz eher unterdrückt als die Vermehrungsfähigkeit, und daß echte Pilsener Biere gegen eingeimpfte Sarzinen in weitgehendem Maße als geschützt sich erwiesen. Die Hopfengabe, die für Pilsener Biere rund 500 g je Hektoliter beträgt, ist somit ausreichend, um diesen Bieren eine Haltbarkeit zu geben, wie sie selbst aller stärksten Anforderungen, die im täglichen Leben an ein Bier gestellt werden, genügen.

Bei der Züchtung von Sarzinen in gehopften und gekochten Betriebswürzen, für welche etwa 200 g Hopfen je Hektoliter benutzt worden waren, gelang es nur in wenigen Fällen, Sarzinen fortpflanzungsfähig zu erhalten. Die hemmende Wirkung der Bitterstoffe bei Hopfengaben in gleichen Mengen wie im vorstehenden Fall ist noch weit größer gegenüber den Schleimpediokokken, welche auch in den aus solchen Würzen hergestellten Bieren, im Unterschied zu anderen Pediokokken-Arten, nicht zur Entwicklung kommen können. Die Schutzwirkung des Hopfens drückt sich auch deutlich darin aus, daß sich z. B. Milchsäurebakterien, welche aus dem Berliner Weißbier isoliert werden, selbst in schwach gehopfter Würze nicht fortzüchten lassen.

Unter Benutzung der kristallinischen α- und β-Hopfenbittersäuren fand Barth[1]), daß die β-Bittersäure eine höhere antiseptische Kraft gegen Sarzinen besitzt als die α-Bittersäure.

Hopfenstopfen erweist sich, wie aus Reichards Untersuchungen hervorgeht und von mir bei Anwendung von Lupulinzusatz zum Bier bestätigt wird, als ein wirksames Mittel zur Eindämmung von Sarzinenkrankheiten.

Die bakterienhemmende Wirkung der Hopfen-Weichharze wird auch erwiesen an dem Bacillus fasciformis, einem Stäbchenbakterium[2]).

Die Hayduckschen Beobachtungen über die nicht schützende Kraft der Hopfenharze gegen die Entwicklung von Essigbakterien finden, wie zu erwarten war, bei Nachprüfungen keine volle Bestätigung. Auch gegen Essigbakterien verhalten sich die Hopfenharze wie Gifte, welche allerdings von keiner so starken Wirkung sind wie gegen die Milchsäurebakterien, Sarzinen usw. Die Essigbakterien sind erheblich widerstandsfähiger, zum Teil von außerordentlicher Widerstandskraft, wie Rommel[3]) nachgewiesen hat.

Mit der Feststellung der antiseptischen Kraft des Hopfens beschäftigten sich unter anderen auch Remy, Briant und Meacham, Adrian Brown und Donald Clubb. So fand Remy, daß die antiseptische Kraft von 1 g Weichharz aus gewöhnlichem Altmärker Hopfen ebenso stark sei, als die von 1,4 g eines feinen Saazer Hopfens, während Briant und Meacham

[1]) Zeitschrift f. ges. Brauwesen 1901, S. 333.
[2]) Schönfeld, Rommel, Wochenschrift f. Brauerei 1902, S. 585.
[3]) Wochenschrift f. Brauerei 1912, S. 570.

glaubten, die konservierende Kraft verschiedener Hopfen in direkte Beziehung zu ihrem Weichharzgehalt stellen zu können.

2. Die antiseptische Kraft der einzelnen Bittersäurebestandteile im Verhältnis zueinander nach neueren Arbeiten.

Adrian Brown und Donald Clubb[1]) kommen zu der Auffassung, daß die antiseptischen Eigenschaften mit dem Weichharzgehalt nicht direkt proportional laufen. Sie suchten auch nach einem Maßstab zur Messung der antiseptischen Wirkung und zogen zu dem Zweck die bekannten Desinfektionsmittel Sublimat, Salizylsäure, Kaliumbisulfit und Karbolsäure zum Vergleich heran. Sie fanden, daß ein Teil Hopfenextrakt (gewonnen durch Extraktion von Hopfen mit der 100 fachen Menge Wasser während 1 Stunde bei 100° C im Dampftopf), eine gleiche antiseptische Wirkung ausübt wie

0,0125 g	Sublimat
1,2 g	Salizylsäure,
3,3 g	Kaliumbisulfit,
41,0 g	Karbolsäure,

daß somit der Hopfen, namentlich Karbolsäure gegenüber, eine außerordentlich viel größere bakterienhemmende Wirkung besitzt. Ihre Untersuchungen ergaben ferner, daß bei einstündiger Extraktion mit Wasser bei 100° C im Dampftopf $^5/_6$ der gesamten antiseptischen Kraft des Hopfens, und nach weiterer einstündiger Behandlung das letzte $^1/_6$ in Lösung gehen, daß aber der wässrige Hopfenauszug der ersten Behandlungsstunde trotzdem nur 23% des gesamten Weichharzgehaltes enthält. Sie ermittelten auch, daß auf Grund von Untersuchungen an einem Milchsäure bildenden Bierbakterium das α-Weichharz eine viermal so große Wirkung besitzt wie das β-Weichharz, und daß der kalt gelagerte Hopfen seine antiseptische Kraft viel besser behält wie nicht kalt gelagerter.

Der Wert derartiger Vergleichsprüfungen, wie sie von Brown und Clubb angestellt wurden, hängt indes von der Vorbedingung ab, daß die Reaktion der für die Prüfung herangezogenen Kulturflüssigkeiten (Würze, Hefewasser usw.) auf eine bestimmte Wasserstoffionenzahl eingestellt ist, da einigermaßen zuverlässige Ergebnisse nur in dem Bereich von ph 5,5—6,8 zu erwarten sind. Wesentlich anders fallen die Ergebnisse aus, wenn die Kulturflüssigkeit keine saure, sondern neutrale, bzw. schwach alkalische Reaktion besitzt, wie auch aus eigenen Untersuchungen hervorgeht, indem mit diesem Übergang eine Schwächung

[1]) Journ. of the Inst. of Brewing 1913, Bd. 29 aus Wochenschrift 1913, S. 287 ff.

und schließlich eine vollständige Vernichtung der Widerstandskraft des Kulturbodens Hand in Hand geht.[1])

Die Ergebnisse der Feststellungen von A. Brown werden auf Grund der Untersuchungen von A. Chapman[2]) widerlegt, welcher gleichfalls Auszüge 1:100 herstellte und fand, daß selbst dreimal hintereinander vorgenommene Auszüge dieselbe antiseptische Kraft besitzen, daß also eine einmalige Extraktion noch nicht $^1/_3$ der gesamten antiseptischen Kraft des Hopfens entzieht, und daß nach einer Extraktionszeit von 3 Stunden immer noch Auszüge mit schwachen Wirkungen gewonnen werden können.

Werden Auszüge 1:300 hergestellt, so ist ein einmaliger Auszug schon imstande, soviel zu extrahieren als 3 hintereinander bei der Verdünnung 1:100 vorgenommene. Für die Prüfung ist es auch von wesentlicher Bedeutung, ob frischer Hopfen oder getrockneter Hopfen verwendet wird, da der getrocknete eine unter Umständen um $^3/_4$ verringerte antiseptische Kraft aufweist. Bestätigt wurde von A. Chapman die von anderen Seiten schon gemachte Feststellung, daß Hartharz ohne jede antiseptische Kraft ist, sofern eine absolute Erschöpfung durch Petroläther zwecks Auszugs der Weichharze erfolgt,

John S. Ford und Adam Tait[3]) kommen zu der Ansicht, daß die antiseptische Kraft des Hopfens dem Wert vom α-Harz + $^1/_5$ β-Harz entspreche, und daß der α-Säure stets die gleiche antiseptische Kraft innewohne, gleichgültig, aus welchen Hopfen die Säure gewonnen wird.

Für das Verhältnis der antiseptischen Kraft der α-Säure: α-Harz geben Windisch, Kolbach und Rathke[4]) die Zahlen 10 : 8 bzw. 10 : 4 an. Aber auch dem aus der α-Säure sich bildenden γ-Harz soll eine antiseptische Kraft innewohnen, welche, abhängig von der Konzentration der Bitterstoffe, sich in dem Verhältnis von 0:10 bis auf 4:10 (γ-Harz : α-Säure) bewegt, und zwar in dem Maße, wie die Konzentration der Bitterstoffe zunimmt. Diese Feststellungen wurden gemacht bei einer Konzentration der Bitterstoffe von 7,5 mg bis 30 mg je Liter. Die Prüfung der antiseptischen Kraft erfolgte mit Bazillus Delbrücki. Andererseits ergeben aber auch die Versuche, daß die Wirkung der α-Säure, statt zu hemmen, eine anregende wird, wenn der Gehalt derselben weniger als 4 mg je Liter beträgt, und daß auch dem α-Harz, wie dem aus diesem gebildetem γ-Harz eine, wenn natürlich auch schwächere anregende Wirkung zukommt.

---

[1]) Schönfeld, Wochenschrift f. Brauerei 1911, S. 477 ff und Fernbach u. Stoloru, Annal. de la Brasser. 23,1 aus Wochenschrift 1924, S. 21; Annal. de la Brasser. 24/25,9 aus Wochenschrift 1925, S. 33.

[2]) Journ. of the Inst. of Brewing 1924, 31, S. 13 aus Wochenschrift f. Brauerei 1925, S. 45 ff.

[3]) Journ. of the Inst. of Brew. 1924, Bd. 30, S. 326 aus Wochenschrift f. Brauerei 1924, S. 115.

[4]) Wochenschrift f. Brauerei 1924, S. 175 ff.

Eingehende Untersuchungen über die desinfizierenden Eigenschaften liegen von T. K. Walker[1]) vor. Benutzt wurde Lupulin aus kalifornischem Hopfen[2]). Als Versuchsflüssigkeit dienten 10 proz. Kaltwasserauszüge aus hellem Malz, welche mit steigenden Mengen äthylalkoholischer Lösungen von den betreffenden Bitterstoffen versetzt wurden. Das Impfmaterial bestand aus Bakterien, welche aus saurem Bier isoliert worden waren.

Aus dem Lupulin wurden a-Fraktion und β-Fraktion hergestellt.

Die a-Fraktion wurde wieder, da sich auf Grund früherer Untersuchungen ergeben hatte, daß etwa 7% des zuerst gewonnenen Bleisalzes in Methylalkohol löslich sind, und daß somit das Harz aus diesem löslichen Bleisalz in der β-Fraktion mitbestimmt wird, in 3 Teile zerlegt:

1. a-Rohfraktion,
2. a-Harz aus dem löslichen Bleisalz,[3])
3. reines Humulon.

Die β-Fraktion wurde durch verdünnte Alkalien fraktioniert und in folgende Anteile zerlegt:

	Anteil in % der gesamten β-Fraktion
a) Harz, löslich in 4% wäßriger Natriumbikarbonatlösung .	7,44
b) Harz, löslich in 1% wäßriger Ammoniumkarbonatlösung .	5,86
c) Harz, löslich in 1% wäßriger Sodalösung	14,54
d) Harz, löslich in 1% wäßriger Kalilauge	15,13
e) Lupulon, löslich in 1% wäßriger Kalilauge	15,13
f) neutrale Substanz usw., die kein wahres Weichharz, aber löslich in Petroläther ist	41,90
	100,00

Humulon wurde über o-Phenylendiamin gereinigt und Lupulon durch Umkristallisation aus Methylalkohol ebenfalls vollständig rein gewonnen. Die verschiedenen Anteile der a- und β-Fraktion wurden aus äthylalkoholischer Lösung zwecks Prüfung auf ihre antiseptische Kraft zu den Kaltwasserauszügen zugesetzt.

[1]) Journ. of the Inst. of Brew. 1925, 31, S. 463 aus Wochenschr. 1926, S. 82.

[2]) Besondere Gründe ließen die Verwendung kalifornischer Hopfen als geeignet erscheinen, obgleich das Verhältnis zwischen a-Fraktion und β-Fraktion nach zahlreichen Untersuchungen annähernd dasselbe ist wie bei engl. Hopfen, und auch die verschiedenen Komponenten, welche die β-Fraktion bilden, annähernd in den gleichen Verhältnissen vorhanden sind.

[3]) Das rohe Bleisalz vom a-Harz wurde in Äther suspendiert, mit Schwefelsäure zersetzt, die nach Entfernung des Bleisulfats verbleibende ätherische Lösung des Harzes mit 2 proz. Natriumbikarbonatlösung behandelt. Die Lösung wurde dann angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung alsdann verdunstet, der Rückstand in Methylalkohol aufgenommen und mit alkoholischer Lösung von Bleiazetat versetzt. Hierbei löste sich anfänglich das Bleisalz wieder auf, wurde alsdann aber durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt.

Walker kommt dabei zu folgenden Ergebnissen: Die a-Fraktion besitzt eine höhere antiseptische Kraft als die β-Fraktion. Die rohe a-Fraktion hat fast die gleiche antiseptische Kraft wie das reine Humulon, woraus geschlossen werden darf, daß durch den Übergang des Humulons in das a-Harz keine Verminderung der antiseptischen Wirkung entsteht.

Das reine Lupulon besitzt eine doppelt so starke antiseptische Kraft wie das reine Humulon, bzw. die rohe a-Fraktion, was in Übereinstimmung mit Barth steht. Die rohe β-Fraktion enthält 40 Anteile an neutralen Stoffen, welche ohne antiseptische Wirkung sind.

Walker kommt schließlich zu dem Ergebnis, daß die Beurteilung der antiseptischen Kraft von gesundem Hopfen mit der Formel $\alpha + \frac{\beta}{3}$, wo a den Prozentsatz der a-Fraktion und β den der β-Fraktion eines Hopfens bezeichnet, ausgedrückt werden kann, und daß diese Formel für zutreffender befunden wird, als die Ford und Tait'sche Formel $\alpha + \frac{\beta}{5}$.

Der bei diesen beiden Methoden jeweils sich ergebende Unterschied ist indes von untergeordneter Natur, wie aus folgender Gegenüberstellung ersichtlich ist:

	Zur Berechnung benutzter Ausdruck	Relative Werte													
Ford u. Tait	$\alpha + \frac{\beta}{5}$	100	82	77	76	71,5	69	68	63,5	55	53	44	37	30	30
Walker . . .	$\alpha + \frac{\beta}{3}$	100	83	76	77	71	73	69	65	60	53	51	41,5	38,5	44,5

Die Formeln geben ausreichende Unterlagen zur Beurteilung des Hopfens insofern, als die chem. Werte mit den biologischen Befunden parallel laufen, wofür die nachstehende Walkersche Tabelle die entsprechenden Unterlagen erbringt.

Hopfen Nr.	α-Fraktion	β-Fraktion	Relative antisept. Werte chemisch	biologisch
1	4,1	7,7	100	100
2	4,14	6,8	96	91
3	3,43	7,4	88	88
4	3,75	6,18	93	88
5	3,04	5,90	75	80
6	3,04	5,66	74	84
7	2,47	6,92	72	76
8	3,06	5,0	71	67
9	0,0	6,4	32	21

Weitere Beiträge zur Bestimmung der antiseptischen Kraft und zum Vergleich dieser mit dem Gehalt an Weichharzen liefern Hastings, Pyman, Walker[1]). Sie wandten folgende Methoden an:

1. die gewichtsanalytische mit der Formel $\alpha + \frac{\beta}{5}$

   mit der Formel $\alpha + \frac{\beta}{3}$
2. die Methode von Chapman, auf Plattenkulturen zu züchten,
3. eine abgeänderte Methode nach Chapman,
4. eine Methode unter Benutzung des Bacillus Delbrücki.

Die Chapmansche Methode wurde in der Weise ausgeführt, daß 5 g zerkleinerter Hopfen mit 950 ccm heißem dest. Wasser übergossen und 1¼ Stunde in kochendes Wasser gestellt wurden, worauf nach Abkühlen durch Watte filtriert und auf 1 l aufgefüllt wurde. Bei der abgeänderten Methode werden 5 g mit 2 l Wasser übergossen, zum Kochen gebracht und 1 Stunde gekocht, nach dem Abkühlen wieder aufgefüllt, aber nicht filtriert. Die Prüfung auf keimhemmende Kraft erfolgte bei beiden vermittels Plattenkultur unter Benutzung von einem aus Bier isolierten Stäbchenbakterium.

Bei der Prüfung nach dem Verfahren 4. unter Benutzung des Bacillus Delbrücki wird der Hopfenauszug nach der veränderten Chapmanschen Methode hergestellt, als Nährboden eine 10 proz. Malzwürze benutzt und die Säurezunahme nach Einimpfen von Kulturen mit Bac. Delbrücki gemessen. Die besondere Geeignetheit dieses Bacillus hatte sich dadurch ergeben, daß derselbe schon gegen kleine Mengen von Hopfenauszügen empfindlich ist, und infolgedessen mit geringen Mengen von Auszügen gearbeitet werden kann.

Auf Grund der Untersuchungsergebnisse kommen die Verfasser zu der Auffassung, daß vor der Hand zuverlässige Werte für die Bestimmung der antiseptischen Kraft nur erhalten werden können, wenn der Gesamtweichharzgehalt zugrundegelegt und durch die Formel $a + \frac{\beta}{3}$ ausgedrückt wird, und daß die biologischen Methoden noch keine so sicheren Werte ergeben, wohl aber vergleichsweise Beurteilung gestatten.

Die antiseptische Wirkung prüften auch Windisch, Kolbach und Schüren[2]) durch die Ermittlung der durch Bac. Delbrücki gebildeten Säuremengen. Zur Untersuchung gelangten Humulon, Gesamtharz minus Humulon, bzw. β-Säure + Weichharze, sowie das ätherlösliche Gesamtharz.

---

[1]) Journ. of the Inst. of Brew. 1926, 32, S. 484 aus Wochenschrift 1926, S. 575 ff.

[2]) Wochenschrift f. Brauerei 1927, S. 285 ff.

Zakład Przemysłu Fermentacyjnego
Wyższej Szkoły Ekonom. w Poznaniu
Nr 1 8

Bezüglich des Verhältnisses von Humulon : β-Säure + Weichharze stellten sie fest, daß die antiseptische Kraft des Humulons beim ph der Würze von 5,6 dreieinhalbmal stärker, beim ph des Bieres von 4,3 aber mindestens zehnmal stärker ist als die von β-Säure + Weichharze.

Bezüglich der antiseptischen Eigenschaften gehen, wie zusammenfassend gesagt werden kann, die Feststellungen darüber einig, daß die Bittersäuren bzw. Weichharze gegenüber Bakterien wie Sarzinen, Milchsäurebakterien, Buttersäurebakterien, auch Essigbakterien eine starke antiseptische Wirkung besitzen; das reine krystallinische Lupulon, das Humulon dabei um das Doppelte übertrifft, dem Hartharz aber eine Wirkung nicht zukommt.

Ob beim Übergang von Humulon in α-Harz eine Änderung der antiseptischen Kraft stattfindet, ist nicht geklärt. Einerseits wird es verneint, andererseits wird behauptet, daß sie mit dem Übergang stärker wird.

Wegen der leichteren und vollkommneren Lösung von Humulon kommt ihm eine viel stärkere antiseptische Wirkung in Würze und Bier zu, als dem schwer löslichen, und auch reichlicher wieder ausgefällten Lupulon. Es scheint, daß ein einigermaßen zutreffendes Urteil über die den einzelnen Bestandteilen des Hopfens zukommenden antiseptischen Eigenschaften im Verhältnis ihres natürlichen Vorkommens im Hopfen durch die von Ford und Tait, bzw. Walker angegebene Formel $a + \frac{\beta}{3}$ bzw. $a + \frac{\beta}{5}$ zu gewinnen ist, wenn Würze in Frage kommt; bei Bier aber die Überlegenheit der α-Säure noch größer ist.

Bestätigung findet die alte Feststellung, daß der beste Schutz für die Erhaltung der antiseptischen Kraft die Kaltlagerung ist.

H. Das ätherische Öl.

Der Sitz des ätherischen Öls ist das Sekret der Drüsen. Durch Destillation im Vakuum gewonnen, ist es wasserhell, in Äther leicht und vollständig, in Alkohol nur wenig, in Wasser sogar nur in Spuren löslich, verdunstet leicht, ist aber trotzdem beim Erhitzen auf 105° C nicht vollständig zu verflüchtigen. Das Hopfenöl stellt nach Chapman [1]) ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen dar. Durch fraktionierte Destillation wurden gewonnen

1. ein Öl von verhältnismäßig niedrigem Siedepunkt (160—170° C), bestehend aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen,
2. ein höher siedendes, nach Geranium riechendes, sauerstoffhaltiges Öl;

[1]) Journ. of the Fed. Inst. of Brewing 1898, Bd. IV, S. 224 (Wochenschrift f. Brauerei 1898, S. 379).

3. ein sehr hoch siedendes (263—266° C), den Sesquiterpenen angehöriges Öl, Humulen genannt.

Fraktion 3 bildet den größten, Fraktion 2 den kleinsten Bestandteil des Hopfenöls.

Der Gehalt an Öl im Hopfenzapfen ist nur niedrig; im Mittel 0,5%, im Maximum 0,8%.

Nach Rabak[1]) besteht das Hopfenöl der Hauptsache nach aus Terpen, Myrcen und aus den Estern des Myrcenalkohols und höheren Fettsäuren; in geringeren Mengen aus Sesquiterpen, Humulen, Spuren freier Säure, Formaldehyd. Den Estern wird der größte Einfluß auf die Art des Aromas zugeschrieben. Rabak glaubt auch, da die Provenienzen besonders durch bestimmte Ester charakterisiert seien, aus der Esterzahl, bzw. den Esterkurven der verschiedenen Öle und Fraktionierungen Rückschlüsse auf Herkunft des Hopfens ziehen zu können.

Antiseptische Eigenschalten hat das Hopfenöl nicht (Hayduck und a.)[2]). Beim Stehen an der Luft verharzt es, indem die ungesättigten Kohlenwasserstoffe Sauerstoff aufnehmen, zunächst zähe werden und dann in hartes, farbloses Harz (γ-Harz) übergehen.

Das ist auch der Grund, daß der Hopfen bei ungeeigneter Lagerung trocken und spröde wird, und Blätter und Lupulin abfallen. Bei sehr stark in Büchsen eingepreßten Hopfen tritt aus gleicher Veranlassung entsprechende Veränderung ein, so daß er beim Zerreiben pulverig wird.

Das Öl hält den Hopfen klebrig und schützt die Bitterstoffe vor Zutritt des Sauerstoffs und damit vor schneller Zersetzung resp. Überführung in Hartharz.

In dem Hopfenöl ist die Quelle der aromatischen Duftstoffe des Hopfens zu suchen. Über die, die verschiedenen typischen Geruchsschattierungen bildenden Bestandteile liegen indes noch keine Untersuchungen vor.

Beim Kochen mit Wasser (Würze) wird das Öl zum großen Teil verflüchtigt (nach Kempe[3]), nach ½ Stunde zu 50%, nach 3 Stunden zu 95%); der Bestandteil an leichteren (feinsten) Ölen zuerst, an schwereren später. Beim Kochen unter Druck soll das Öl in eine nicht flüchtige Form umgewandelt werden, welche trotz der Umwandlung aromatische Eigenschaften besitzt.

Die Hopfenblume im Bier ist (Kempe, Chapman) weniger dem ätherischen Öl als solchem zuzuschreiben, als einem aus demselben beim Kochen hervorgegangenen Oxydationsprodukte, welches nicht flüchtig ist. Unverändertes Öl, dem Bier zugesetzt, verleiht diesem

[1]) Journal of Agric. Research Bd. II, Nr. 2 (Wochenschrift f. Brauerei 1914, S. 332).

[2]) Briant u. Meacham, Journ. of the Inst. of Brewing 1896, S. 408 aus Wochenschrift f. Brauerei 1913, S. 321.

[3]) Wochenschrift f. Brauerei 1884, S. 621 und 1891, S. 196.

einen aufdringlichen Parfümgeruch und Geschmack, welcher als etwas Fremdartiges, nicht beliebt ist. Diese Erfahrungen sind besonders in späteren Jahren gemacht worden, als die Meinung wieder in den Vordergrund trat, daß bei der Verwendung von Hopfenextraktions-Apparaten neben der Erschöpfung des Hopfens bezüglich der Bitterstoffe auch Wert darauf zu legen sei, das ätherische Öl zu gewinnen. Nicht minder huldigte man dieser Auffassung auch zu der Zeit, als man die flüchtigen Aromastoffe auch bei Nichtverwendung von Hopfenextraktions-Apparaten durch Auffangen der beim Kochen sich anfänglich bildenden Dämpfe in eigens zu diesem Zweck in den Wrasen-Abzug eingebauten Kondensationsvorrichtungen wieder zu gewinnen suchte, um sie nach beendeter Kochung der Würze beim Ausschlagen, auf dem Kühlschiff oder vor, bzw. während der Gärung zuzusetzen.

Diese, in verschiedenen Betrieben angewandten Arbeitsmethoden, denen anfänglich scheinbar ein Erfolg nicht abzusprechen war, wurden aber nach und nach wieder aufgegeben, weil die betreffenden Biere einen Geruchs- bzw. Geschmackseinschlag besaßen, der, da er an ätherische Öle erinnert, als dem Biere fremdartig, vom Genuß desselben abschreckte. Nur in wenigen Fällen wird noch ein, durch die natürlichen aromatischen Hopfenbestandteile aromatisiertes Bier bevorzugt, obgleich es sich dadurch scharf von den durch die üblichen Kochmethoden hergestellten Bieren abhebt.

Das natürliche, und als solches fremdartige Hopfenaroma läßt sich u. a. durch Nachstopfen im Lagerfaß erzeugen, wobei man sich des sogenannten Hopfeneis bedient. Wenn manche Brauereien Hopfen in kleinen Gaben beim Ausschlagen erst in die Pfanne geben, um damit ihren Bieren ein gewisses Hopfenaroma zu verleihen, so sind es jedenfalls auch wieder Bestandteile des ätherischen Öls, welche diesen Zweck erreichen lassen, und welche bei der Kürze der Einwirkungszeit von der heißen Würze ohne erhebliche Veränderung in kleinsten Mengen aufgenommen werden. Es ist ohne Zweifel, daß derartig hergestellte Biere einen besonderen charakteristischen Einschlag erhalten können und sich dadurch von der Gesamtheit der anderen abheben, ohne daß ihnen eine Geruchstönung anhaftet, welche an das natürliche Hopfenaroma heranreicht.

Gelten diese Verhältnisse ganz allgemein für Lagerbier, im großen und ganzen auch für obergärige Biere, so sollen andererseits gewisse, für den Export hergestellte englische Biersorten durch das natürliche Hopfenaroma, gleichzeitig aber auch durch den Rohbittergeschmack einen charakteristischen Einschlag erhalten, durch welchen ihnen in gewissen Abnehmerkreisen ein höherer Wert beigemessen wird. Der Einschlag wird auch hier durch Nachstopfen, indes nur von losem Hopfen, erreicht.

Inwieweit Sorteneigenarten von Hopfen, welche sich durch be-

stimmtes Aroma kennzeichnen, hierbei zum Ausdruck kommen, ist weder allgemeinhin bekannt, auch noch nicht im einzelnen untersucht. Die Individualität des Hopfenaromas überträgt sich als solche nicht ohne weiteres auf das Bier, bzw. ist als solche in ihrer Eigenart im Bier nicht wieder zu finden, so daß typische Geruchsbildungen, wie sie z. B. Hallertauer oder Saazer oder kalifornischer oder englischer Hopfen aufweisen, auf das Bier in der Ursprungseigenart nicht übergehen. Dennoch ist die Einwirkung auf den Biercharakter jeweils verschieden, je nach der Sonderheit des verwandten Hopfens, nur nicht eine direkte, unmittelbar feststellbare Parallelität zwischen ursprünglichem Hopfenaroma und Bieraroma wahrnehmbar. Bei Verwendung nicht gesunder, älterer, durch Zersetzung minderwertig gewordener Hopfen kann indes der ihnen anhaftende unangenehme ranzige Geruch als solcher leicht auf das Bier übertragen und wahrgenommen werden, namentlich wenn der betreffende Hopfen nur kurze Zeit mitgekocht und die störenden Geruchsstoffe nicht mit den Kochdämpfen verflüchtigt werden. Die Spezifität der Hopfenaromastoffe schließt es deshalb, sofern sie von charakteristischer Prägung sind, aus, daß man, wie auch reichliche Beobachtungen ergeben haben, aus solchen Hopfen Biere mit dem gleichen Aroma und Geschmack herstellen kann, selbst wenn die Hopfengabe so verteilt wird, daß die aromatisch flüchtigen Bestandteile mit den Kochdämpfen fortgehen.

Die aromatischen Stoffe, welche durch das Hopfenöl dargestellt werden, dürfen, wie schon aus Feststellungen von Briant und Meacham[1]) hervorgeht, für die Erzeugung eines charaktervollen Bieres nicht entbehrt werden, wenn auch die flüchtigen, öligen Bestandteile als solche in unveränderter Form für das Bier unerwünscht, ja sogar nachteilig sind. Es muß hingegen angenommen werden, daß Umwandlungsstoffe des Öls unentbehrliche Gewürz- und Duftkörper liefern, welche je nach den bisher allerdings noch nicht wissenschaftlich eingehend erforschten Umwandlungskörpern in Art und Menge mitbestimmend für die charaktervolle Eigenart des Bieres sind, was die Untersuchungen von Briant und Meacham erkennen lassen, denen zufolge ein, mit entölten Hopfen hergestelltes Bier einen völlig abweichenden Charakter aufwies.

Diese Schlußfolgerungen lassen sich aber auch aus den Erfahrungen des täglichen Lebens ziehen. Aroma und Bitterkeit eines Bieres, welches mit mild-aromatischem Hopfen, wie Saazer, bzw. Saazer Nachzuchten oder ähnlichen Sorten hergestellt ist, wird sich im allgemeinen auch als ein mildbitteres und weich aromatisches Bier kennzeichnen. Edle bayrische Hopfen geben nicht minder Biere von angenehmem Aroma,

[1]) Journ. of the Inst. of Brewing II, 6 aus Allg. Brauer- und Hopfenztg. 1896, S. 2021.

neigen aber doch zu einem herzhafter bitteren Unterton. Der ausgesprochene kalifornische Hopfentyp mit seinem charakteristischen, fremdartigen, scharf hervortretenden Geruch, wird noch schärfer in Aroma und Bitterung nuanzierte Biere liefern müssen, wie auch reichlich bekannt ist. Da die Eigenschaft der Bitterstoffe, aus welchem Hopfen sie auch stammen, jedenfalls dieselbe ist, so wird man diese Unterschiede nur den ätherischen Ölen, bzw. gewissen durch Umbildungen aus denselben hervorgehenden Stoffen zuzuschreiben haben, welche mit den Wasserdämpfen beim Würzekochen nicht flüchtig sind, sondern in der Würze verbleiben.

Die Untersuchungen von Rabak lassen es auch als wahrscheinlich erscheinen, daß die verschiedenen, im Hopfenöl vorkommenden Ester und höheren Fettsäuren sich in der unterschiedlichen Aromabeeinflussung des Bieres bemerkbar machen.

Daß es den natürlichen Verhältnissen nur entspricht, wenn die Hopfen verschiedener Sorten in verschiedener Weise Duft und Aroma des Bieres beeinflussen, müßte eigentlich als selbstverständlich angesehen werden, da sich Hopfen keineswegs anders verhalten können, als Früchte des Ackerbaus und noch mehr die des Obst- und Weinbaus.

J. Hopfenausnutzung.

I. Die Wege zur Ausnutzung.

In welcher Weise die bitteren und aromatischen Bestandteile für die Bierherstellung am zweckmäßigsten nutzbar gemacht werden sollen, war und ist vielfach heute auch noch ein Problem, über dessen Lösung die verschiedensten Auffassungen bestanden, selbst auch gegenwärtig die Ansichten noch auseinandergehen. Es war anfänglich keineswegs die Frage schon geklärt, ob der Hopfen mit der Würze zusammen zu kochen ist, oder ob man ihn zuvor mit heißem, bzw. kochendem Wasser behandeln soll. Man wußte auch nicht, ob eine Kochung, sei es mit Wasser oder Würze, mit Rücksicht auf die Erhaltung der aromatischen, dem Hopfenöl zufallenden Eigenschaften als unzulässig angesehen werden muß, und ob es ratsam ist, zwecks Erhaltung aller für den Brauprozeß in Frage kommenden, Bitterung wie Aromatisierung bedingenden Eigenschaften, die flüchtigen, öligen Bestandteile im gesonderten Verfahren zu gewinnen und sie der heißen, bzw. kalten Würze oder dem gärenden Bier zuzusetzen, die anderen Bestandteile entweder nach vorheriger Lösung in geeigneten Lösungsmitteln mit der Würze zu vermischen und sie damit zusammen zu kochen oder erst nach vorausgegangener Kochung der Würze zuzugeben. Infolgedessen gingen denn auch die Vorschläge nach geeignetster Behandlung des Hopfens weit auseinander, je nach dem von welchem Standpunkt aus die Bedeutung

der Bestandteile des Hopfens für die Beschaffenheit des Bieres betrachtet wurde, und welche Auffassung man bezüglich der Schonung, namentlich der aromatischen Bestandteile, bei der Ausnutzung des Hopfens vertrat.

Soweit Literatur-Angaben darüber zugänglich sind, wurde der größte Wert auf die Erhaltung des Hopfenöls, als eines besonders wertvollen aromatischen Stoffes, gelegt, und darum ist es bezeichnend, daß die ältesten Verfahren in erster Linie darauf hinausliefen, das flüchtige Hopfenöl zu gewinnen. Jahrzehntelang war die Auffassung vorherrschend, daß das Hopfenöl als solches unentbehrlich (für den Biercharakter) sei, und selbst noch in den 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts hatte diese Ansicht verschiedentlich noch Anhänger unter bedeutenden Männern der Praxis.

Neben dem Problem der weitgehendsten Sicherung der aromatischen, flüchtigen Bestandteile des Hopfens ging aber früh auch schon das Streben einher, die übrigen (bitteren) Hopfenbestandteile durch Anwendung geeigneter Verfahren nach Möglichkeit voll auszunutzen, zumal die gebräuchliche Art, den Hopfen auszulaugen, auch nach damaligem Stand der Erkenntnis über die Nutzbarmachung der wichtigen Stoffe des Hopfens für unzureichend angesehen wurde.

Die Erkenntnis, daß dem Hopfenöl keineswegs eine derartig weittragende Bedeutung für Geschmack und Duft zukommt, war erst eine Folge später gemachter Erfahrungen der Praxis und späterer exakter wissenschaftlicher Feststellungen. Lange Zeit galten deshalb die Bestrebungen der besseren Ausnutzung des Hopfens sowohl dem Ziel der Erhaltung des Hopfenöls, wie der möglichst vollständigen Entziehung der anderen Wertbestandteile. Bei einigen dieser Verfahren war zugleich die Absicht mit maßgebend, günstige Hopfenernten, zumal wenn damit die Gelegenheit gegeben war, zu niedrigen Preisen einzukaufen, weitgehend auf Jahre hinaus auszunutzen, was u. a. dadurch ermöglicht werden konnte, daß die Wertbestandteile durch Überführung in einen haltbaren Extrakt vor Zersetzung geschützt wurden.

Auf verschiedenen Wegen suchte man diese Ziele zu erreichen, und schlug dazu folgende Richtungen ein:

1. Extraktion mit betriebseigenen Lösungsmitteln (Wasser, Würze, Dampf, Luft, Kohlensäure) in gesonderten Apparaten ohne, bzw. unter Druck; oder ohne besondere Apparate unter Kondensierung der Kochdämpfe.

2. Extraktion mit betriebsfremden Lösungsmitteln (Äther, Alkohol, Petroläther, Schwefelkohlenstoff) und Entfernung der Lösungsmittel.

3. Trockene Zerkleinerung des Hopfens, sei es durch Zerlegen in die einzelnen Bestandteile (Blätter, Stiele, Lupulin), sei es durch Herstellung einer pulvrigen Masse.

4. Nochmalige Auskochung der Hopfentreber (Miteinmaischen).

5. Auslaugen und Auspressen der Hopfentreber.

6. Vorweichen des Hopfens (in Wasser).

II. Die einzelnen Verfahren.

1. Extraktion mit betriebseigenen Lösungsmitteln.

I. Eines der ältesten Verfahren bestand darin, unterhalb der Kochtemperatur, z. B. bei 90° C, das Hopfenöl mit Wasser auszuziehen und diesen Auszug der Würze, bzw. dem Bier zuzusetzen[1]). Letzteres hält unter anderen Balling[2]) für das geeignetere.

Nach Schröder und Rautert[3]) wird zuerst das Hopfenöl durch Destillation gewonnen, alsdann der Rückstand mehrfach mit Wasser ausgezogen, der Auszug bis zu einer beim Erkalten trockenen Masse eingedampft. Während dieser der Würzepfanne beim Kochen zugesetzt wird, soll der Zusatz des Öls vor Beginn der Gärung erfolgen.

Steinecker, Freising und Heller, Prag unterziehen den Hopfen einer Behandlung hintereinander mit Dampf, Wasser und Würze, bzw. unter höherem Druck zwecks besserer Auslaugung und gleichzeitiger Gewinnung des flüchtigen Öls.

Boulé trocknete den Hopfen bei etwa 20° C, siebte das Lupulin ab, extrahierte den Hopfen alsdann mit Wasser, verdampfte den wässrigen Auszug im Vakuum zu Pulver, vermischte dieses mit dem Hopfenmehl, worauf das Gemisch in Büchsen hermetisch verschlossen wurde.

Besondere Beachtung verdient das Kempesche Verfahren. Kempe[4]) Moskau, wendet ein Druckverfahren an, und bedient sich dazu eines liegenden Zylinders, in welchem ein zweiter, ebenfalls liegender Zylinder mit geschlitztem Mantel zur Aufnahme des Hopfens eingebaut ist. An den Druckzylinder ist eine Kühlvorrichtung angeschlossen, welche wieder in das Druckgefäß zurückführt, so daß ein Kreislauf der Extraktionsflüssigkeit erfolgen kann. Unter ständigem Rühren des Hopfens wird die zur Extraktion benutzte Würze bis auf einen Druck von 3 Atm. erhitzt, die Verbindung mit dem oberhalb des Druckgefäßes befindlichen Kühlgefäße hergestellt, die Würze durch einen Überdruck in den Kühler herübergedrückt, gekühlt und dem Druckgefäß wieder zugeleitet, so daß ein fortwährender Kreislauf entsteht. Anfänglich wurde derart gearbeitet, daß der Apparat dreimal mit Würze beschickt und eine dreimalige Extraktion durchgeführt wurde. Zur Extraktion gelangte etwa $^1/_3$ des je für einen Sud verwendeten Hopfens. Der Hopfenauszug wurde auf dem Kühlschiff zugesetzt. Da Kempe indes die

[1]) Hermbstaedt, 1819. Die nachstehend aufgeführten Verfahren sind zum großen Teil den Zusammenstellungen von R. Heinzelmann: Die Erfindungen auf dem Gebiete der Hopfenbehandlung zum Zwecke der Hopfenersparnis in geschichtlicher Darstellung, entnommen. Wochenschrift f. Brauerei 1904, S. 166 u. 1912, S. 7 u. 1918, S. 207 ff.

[2]) Balling, Lehrbuch der Bierbrauerei 1845, S. 229.

[3]) Habich, Der Bierbrauer 1859, S. 7.

[4]) Wochenschrift f. Brauerei 1884, S. 621 u. 1891, S. 196.

Erfahrung machte, daß bei Anwendung zu weitgehender Extraktion und zu hohen Druckes die Biere einen herben, bitteren Geschmack annahmen, und Nachfärbungen aufwiesen, beschränkte er die Extraktionszeit, ermäßigte die Temperatur auf 120° C[1]) und ließ es bei einmaliger Extraktion bewenden. Kempe berechnete die mit diesem Verfahren gemachten Ersparnisse auf 20%. Die Extraktbiere unterschieden sich von den gewöhnlichen Hopfenkochbieren in keiner Weise. Viele Jahre blieb das Verfahren in der Trochgorny-Brauerei in Moskau in Benutzung.

Gerner, Rostock kocht den Hopfen eine Stunde lang mit Wasser, fängt die flüchtigen, aromatischen Bestandteile auf, setzt dann Destillat wie Hopfen samt Kochwasser der Pfanne zu. Er machte allerdings auch die Beobachtung, daß das derartig hergestellte Bier wegen seines rauhen, bitteren Geschmacks von der Kundschaft allmählich wieder zurückgewiesen wurde.

Breithaupt bedient sich komprimierter Luft zur Extraktion. Nachdem durch Dampf bei 80° C die Drüsen gesprengt sind, wird Luft unter einem Druck von 2—3 Atmosphären in das Druckgefäß geleitet, nach Sättigung mit Öl alsdann abgesaugt, und das Öl kondensiert. Die Behandlung wird mehrmals wiederholt.

Teurer kocht den Hopfen in Wasser oder Würze bei einem Druck von 1 Atmosphäre unter ständiger Bewegung, läßt den Auszug aus dem Gefäß ab und kühlt ihn. Zu dem im Druckgefäß zurückbleibendem Hopfen wird von neuem Würze zugegeben, um ihn vollständig auszulaugen. Während dieser zweite Auszug der Würzepfanne zugeleitet und mitgekocht wird, erfolgt der Zusatz des ersten Auszuges beim Ausschlagen.

Nach Freundlich, Düsseldorf, werden die beim Hopfenkochen flüchtigen Aromastoffe in einem in dem Abzugsrohr der Hopfenpfanne eingebauten Kondensator aufgefangen und dem gärenden Bier zugesetzt.

Unter Rühren und gleichzeitigem Pressen suchen Bender und Stockheim in geschlossenen, an beiden Enden konisch verlaufenden Behältern den Hopfen zu extrahieren.

Die Firma Brewing Improvement Comp., Maywood, gibt ein Verfahren an, nach dem zerrissener Hopfen in trockenem Zustand nach und nach bis auf mindestens 100° C erhitzt wird, wodurch er jahrelange Haltbarkeit annimmt, und erreicht wird, daß die Bitterstoffe sich leicht in Wasser, Würze und Bier lösen sollen. Die beim Erhitzen flüchtigen Stoffe, welche gesondert aufgefangen werden, finden zur Aromatisierung des vergorenen Bieres Verwendung, während der Hopfen selbst der Würze in der Pfanne zwecks Auskochens zugesetzt, oder in gesondertem Verfahren mit heißem Wasser durch wiederholtes Auskochen extrahiert wird.

Freeland regt an, den zwischen Metallplatten, vermittels einer

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1891, S. 196.

hydraulischen Presse zusammengepreßten Hopfen auf eine Temperatur von 80—100° C zu erhitzen, die Platten nach dem Erkalten zu entfernen, um alsdann den leicht verpackbaren, dicken Hopfenkuchen einzulagern, der nunmehr eine lange Haltbarkeit aufweisen soll.

Nach Heinemann wird der Hopfen in einem, zwischen dem Läuterbottich und der Würzepfanne stehendem Druck-Kochapparat unter Bewegung des Hopfens vermittels eines Rührwerkes mit der Vorderwürze, bzw. dem ersten Nachguß unter gleichzeitiger Gewinnung des Hopfenöls gekocht, und nach dem Ablassen der gekochten Würze noch der letzte Teil des Nachgusses, ständig durch den Apparat geleitet.

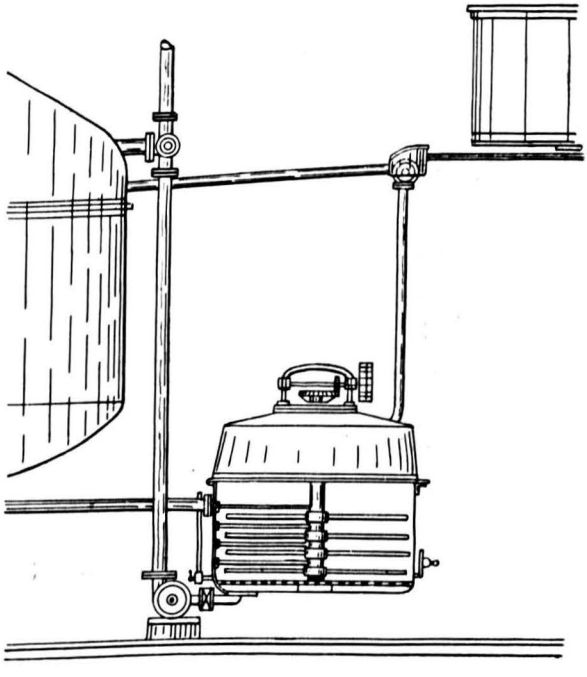


Abb. 48. Apparat von Schneider.

Kontinuierliches Auslaugen des Hopfens bezweckt auch der Apparat von Neubecker, Offenbach.

Weymar, Mühlhausen, bedient sich eines kleinen, in der Hopfenpfanne eingebauten Druckgefäßes, an welches oberhalb ein Kondensationsgefäß angeschlossen ist. Das Druckgefäß wird mit Hopfen und Würze beschickt, und diese während des Würzekochens in der Hauptpfanne durch die den Behälter umspülende Würze, zugleich mitgekocht. Nach vollendeter Extraktion wird die Extraktionsflüssigkeit in den Kondensator gedrückt, der ausgelaugte Hopfen in die Hauptwürzemasse herübergedrückt und weiter mitgekocht.

Der Weymarschen Idee nähert sich auch das Verfahren von Schade und Hans, Dortmund, welche sich eines, durch Ketten in die Würze einzulassenden ebenfalls geschlossenen Gefäßes bedienten, in welchem der Hopfen extrahiert und gleichzeitig zerrissen wurde, worauf in gleicher Weise wie bei Weymar die Entleerung in die Würzepfanne, in diesem Falle allerdings durch Öffnen des Bodens, erfolgte. Eine Abänderung bestand darin, daß das Gefäß nicht in die Würzepfanne selbst eingesetzt, sondern außerhalb der Pfanne aufgestellt wurde.

Nathan, Zürich, zieht die aromatischen Bestandteile bei einer Temperatur von 100—150° C mit Kohlensäure aus, welche im Kreislauf nach Verdichtung des Öls wiederholt durchgepumpt wird; das Öl soll erst gegen Ende des Würzekochens zugesetzt werden.

Das Verfahren von Schneider (Abb. 48), Essen, sieht vor, den Hopfen in einem, zwischen Läuterbottich und Hopfenpfanne stehenden, mit Rührwerk und Senkboden ausgestatteten Gefäß unter Beibehaltung der Abläuterungstemperatur mit Vorderwürze und Nachgüssen zu extrahieren, ohne den Hopfen nach dem Entlaugen nochmals auszukochen. Eine Gewinnung des Hopfenöls ist hierbei nicht beabsichtigt.

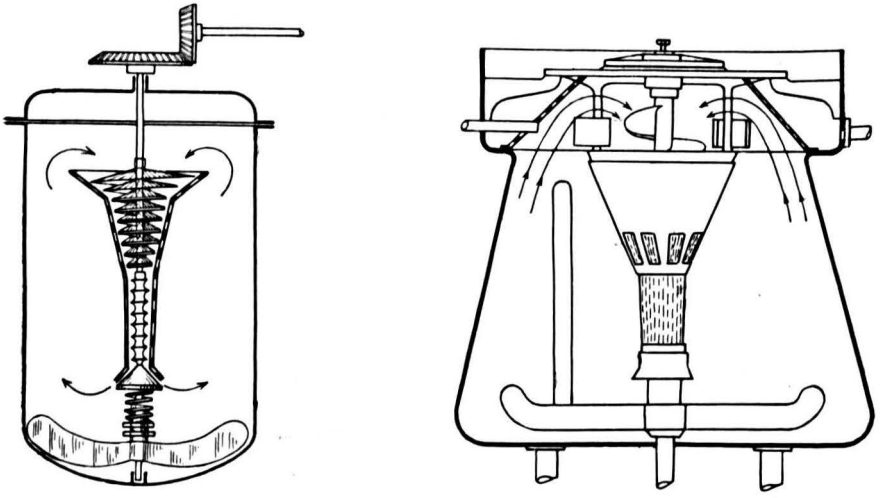


Abb. 49. Apparat Ponndorf (Halut).

Der Ponndorfsche Extraktionsapparat (Halut) [in jüngster Zeit baut Ponndorf einen wesentlich einfacheren Apparat] trägt an einer, durch den Deckel hindurchgehenden Welle eine Schnecke, welche oben dachförmig gebaut ist, und im unteren Teil als Preßvorrichtung wirkt. Die Schnecke umschließt ein durchlochtes Zirkulationsrohr, das sich nach unten verjüngt, oben und unten trichterförmig erweitert ist. In die untere Erweiterung ragt ein federnder Konus hinein. Am unteren Teil der Welle befindet sich ein Flügel, welcher den mit der Würze, bzw. dem Wasser zugeführten Hopfen derart in Umlauf versetzt, daß die Masse am Mantel des Gefäßes hochsteigt und in das Innere des Zirkulationsrohres eingesaugt wird und nach unten abfließt, wobei die Bestandteile des Hopfens durch die Schnecke und den Konus ausgepreßt werden. Dem Siebkegel, welcher den oberen schwach konisch verlaufenden Teil des Apparates abschließt, fällt dabei die Aufgabe zu, in zweckmäßiger Weise den Luftzutritt zu ermöglichen (Abb. 49).

Nach dem Verfahren von Schröter in Markranstädt (Awach) wird das Würze-Hopfengemisch durch ein bis dicht unter die Oberfläche der Würze reichendes trichterförmig auslaufendes Saugrohr einer Schleuderpumpe zugeführt, welche den Hopfen entblättert und in ständigem Kreislauf mit der Würze in den Behälter zurückbefördert. Auch dieses Verfahren zielt darauf ab, durch Absaugen des Würze-Hopfengemisches von der Oberfläche reichlich Luft zutreten zu lassen (Abb. 50).

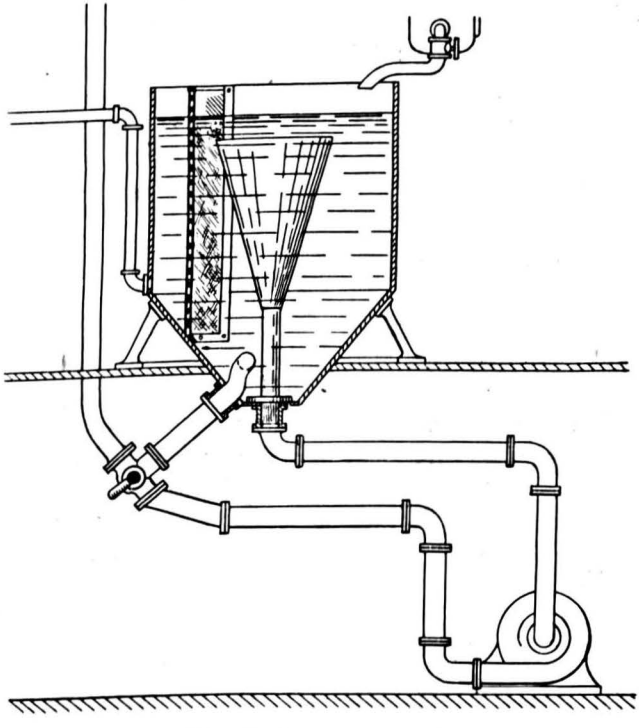


Abb. 50. Apparat Awach.

Ähnlich diesem Apparat ist der von Mayer u. Co., Ulm, und der von Steinecker, Freising. Letzterer ist indes insofern noch einfacher gebaut, als er keine maschinellen Teile weiter im Innern besitzt als nur ein im oberen Teil des Gefäßes befindliches Sieb zum Zurückhalten des Hopfens.

Wie nun bei diesen Apparaten die Zeit der Digestion des Hopfens mit Wasser, Vorderwürze und Nachgüssen zu regeln ist, muß sich möglichst nach den Betriebsverhältnissen richten. Dafür lassen sich allgemeine Regeln nicht aufstellen. Immer erst sind für den Einzelbetrieb auf Grund von Versuchen die Richtlinien festzulegen, wie gearbeitet werden muß, sei es, um den alten Biercharakter nicht zu verschieben, sei es, um ein besseres Bier herzustellen. Und wenn in dem einen Falle es sich als vorteilhaft erweist, den Hopfen anfänglich überhaupt nicht mit Wasser (heißem Wasser) zu extrahieren, auch nicht mit Vorderwürze, und nur die Nachgüsse zur Extraktion zu verwenden, so kann es im anderen Falle gerade vorteilhaft sein, die Vorderwürze und nur einen Teil der Nachgüsse durch den Entlauger hindurchgehen zu lassen, die letzten Nachgüsse dagegen nicht hindurchzuleiten. Der Arbeits-

möglichkeiten gibt es eben viele, um in jeweils vorteilhaftester Weise den Apparat in Betrieb zu nehmen, und es wird vielleicht manch eine ohne Erfolg versucht werden müssen, ehe diejenige gefunden ist, welche sich wirklich eignet. Daß trotz vielfältigster Bemühungen aber keiner der überhaupt möglichen Wege unter Umständen zum Ziele führt, ist allerdings eine hinlänglich bekannte Tatsache, und daß darum mancher der in Betrieb genommenen Apparate wieder ausgebaut werden mußte, beweist eindringlich genug, daß das Ziel, auf jeden Fall die Wertbestandteile des Hopfens stärker zu erschöpfen als auf dem alten Wege, ein Problem ist, welches an sich zwar zu lösen, aber ohne Schädigung anderer Faktoren nicht immer zu erreichen ist.

Die Konstruktion der Entlauger Halut, Steinecker, Mayer, Awach u. a., welche, da in ihnen der Hopfen nach erfolgter Entlaugung zurückgehalten wird und nicht mit in die Hopfenpfanne gelangt, einen Hopfenseiher entbehrlich machen, läßt deutlich erkennen, daß die wissenschaftlichen Feststellungen von dem Verhalten der Bittersäuren bzw. der bitteren Harze in Wasser und Würze die Richtlinien für den Aufbau und die Arbeitsweise bei den Apparaten gebildet haben. So ist namentlich der Bedeutung des Sauerstoffs für die Lösung der Bitterstoffe weitgehend Rechnung getragen. Auch wird die Erreichung des Ziels der restlosen Erschöpfung auf schnellem Wege durch sehr geeignete Konstruktion in einfacher Weise ermöglicht, indem Hopfen und Lösungsmittel unter gleichzeitiger angemessener Zerkleinerung und evtl. einer kontinuierlichen Kreislaufbewegung unterzogen werden.

Schon nach einer Durchlaufzeit bzw. nach einem Kreislauf von 1½ Stunden ist eine völlige Erschöpfung erreicht, so daß die letzten Nachgüsse zur Extraktion gar nicht mehr herangezogen zu werden brauchen. Als eine günstige Begleiterscheinung wird vielfach auch der schnelle Eintritt von Bruch beim Kochen der Würze in der Hopfenpfanne und die Bildung eines besonders kräftigen Bruchs mit hoher Glanzfeinheit der Würze bemerkt.

Über die jeweils zu erzielenden höheren Ausbeuten bzw. die gegenüber den bisher angewandten Hopfenkochverfahren gemachten Einsparungen, liegen verschiedene eingehende Untersuchungen von Bleisch, Fries, Jakob, Wiegmann und anderen vor, aus denen ersichtlich ist, daß das Ziel vollkommenster Entlaugung unschwer erreicht wird. Daß erhebliche Einsparungen bei den Hopfengaben gemacht werden können, wird nicht minder aus diesen Veröffentlichungen ersichtlich, wie das auch von Neumann und mir an Verfahren, welche namentlich auf der trockenen Zerreißung bzw. Mahlung beruhen, festgestellt wurde. Danach erfolgt eine Ausnutzung von 96—97% der Bitterstoffe, während bei dem gewöhnlichen Hopfenkochverfahren unter Umständen die Ausnutzung nicht mehr als 70% beträgt.

Aus dem Gehalt der Hopfentreber an Bitterstoffen geht aber nicht

hervor, in wie weit die Auslaugungswirkung mit der Überführung in, in kalter Würze in Lösung verbleibende Bitterstoffe parallel läuft, da die Bitterstoffe, sowohl die Bittersäuren wie die Harze, während des Kochens sich je nach der chemischen Zusammensetzung der Würze in bezug auf Eiweißgehalt, Puffersubstanzen, ph, teils mit Eiweiß zu Koagulaten umsetzen, teils sich in Hartharze mit bitternder bzw. nicht bitternder Eigenschaft umwandeln, in den Trub übergehen und sich den Hopfentrebern beimischen und gewissermaßen verkochen.

Bei der Verwendung von Entlaugern hat sich herausgestellt, daß die Kochverluste sich sehr stark einschränken lassen, und daß mit der weitgehenden Auslaugung des Hopfens auch eine weitgehende Überführung von in der Würze verbleibenden Bitterstoffen stattfindet. Wiegmann[1]) fand z. B. daß die Kochverluste bei zwei Suden mit ziemlich gleich großen Hopfengaben ungefähr 6% betrugen, während sie bei dem üblichen Hopfenkochen 27—56% ausmachten; und daß bei zwei weiteren, unter Benutzung des Haluts gemachten Suden, bei Verwendung von 0,36 bzw. 0,39 kg Hopfen je 50 kg Malz 0,088 bzw. 0,097 g Bitterstoff in einem Liter kalter Würze gelöst waren, im Unterschied zu dem Ergebnis von 7 anderen Suden, bei denen der Hopfen in der bekannten Weise gekocht und eine Hopfengabe von 0,45—1 kg gegeben wurde, und von denen 1 Liter kalte Würze nur 0,054—0,082 g Bitterstoff enthielt. Von höchster Wirtschaftlichkeit kann allerdings nur in dem Falle gesprochen werden, in welchen bei weitgehendster Auslaugung der Treber in die kalte Würze der größte Gehalt an Bitterstoffen übergegangen ist.

Welche unzureichenden Schlüsse aus den Treberanalysen allein gezogen werden können, ging aus dem Vergleich obiger beider Sude mit einem dritten, ebenfalls unter Verwendung eines Entlaugers, aber anderen Systems, hergestellten Sude hervor. Bei diesem letzteren waren die Hopfentreber bis auf 97,5% ausgenutzt, wogegen die Kochverluste aber 32% betrugen.

Wenn nun auch die von Wiegmann angewandten Methoden unzureichend waren, und berücksichtigt werden muß, daß die Kochverluste sowohl zu der Höhe der Hopfengabe in enger Beziehung stehen, insofern als sie mit steigenden Gaben ansteigen, als auch von der Kochzeit abhängig sind, so zeigen die Befunde doch, selbst wenn die mit unzulänglichen Mitteln gewonnenen Einzelergebnisse hierbei ausgeschaltet werden, was unbeschadet einer kritischen Beurteilung der Gesamtergebnisse geschehen kann, daß die Entlauger sowohl eine vollständige Entlaugung bewirken, als auch die betreffenden Würzen eine Erhöhung ihres Bitterstoffgehaltes erfahren, so daß die Hopfengabe in angemessener Weise eingeschränkt werden kann.

---

[1]) Allgemeine Brauer- und Hopfenzeitung 1913, S. 799.

In welchem Umfange diese nun möglich bzw. erreichbar ist, wird davon abhängig sein, wie bisher in der betreffenden Brauerei der Hopfen dosiert und gekocht, ob ein Teil schon zur Vorderwürze vor Beginn des Kochens zugesetzt oder der Zusatz erst in einer oder mehreren Teilgaben vom Kochbeginn an erfolgt ist, und sich schließlich danach richten müssen, welche Brauwasserverhältnisse vorliegen. Wiegmann glaubte schon feststellen zu können, daß die größte Ersparnis in den Fällen gemacht werden kann, wo bisher der Hopfen erst zugesetzt worden ist, wenn die Würze schon kochte; die geringste Ersparnis da, wo ein Teil des Hopfens gleich in die Vorderwürze gegeben wurde und die Kochung erst später erfolgte.

Diese Feststellungen gaben ihm auch Veranlassung, der Prüfung der Frage nachzugehen, ob man der Wirkung der Entlauger durch entsprechende Dosierung des Hopfens näher kommen könne, ohne sich des Entlaugers zu bedienen. Sein Urteil geht dahin, daß eine weitgehende Einsparung erreichbar ist, wenn ein erheblicher Teil des Hopfens in die Vorderwürze gegeben und unter weitgehender mechanischer Verteilung mit der Würze zwecks schneller Lösung der Bitterstoffe durchgemischt wird, mit der Kochung aber erst später begonnen wird, damit Zeit genug für die Lösung der Bitterstoffe bei niedrigeren Temperaturen verbleibt.

Der Wiegmannschen Auffassung kann eine Berechtigung nicht abgesprochen werden. Durch die Bewegung werden die Bitterstoffe dem Hopfen schneller entzogen. Sie liegen indes anfänglich mehr in Form grob disperser Verteilung, weniger in kolloider und noch weniger in molekularer Verteilung in der Würze vor. Im Laufe der Zeit vollzieht sich dann unter der Wirkung der Bewegung ein immer weiter gehender Abbau vom grob dispersen in den kolloiden und von diesem in den molekularen Zustand. Hand in Hand damit wird die Stabilität der Lösung eine festere, sowohl der freien Säuren wie der zwischen den Säuren und den Würze- bzw. Wassersalzen eintretenden Verbindungen. Der später einsetzende Kochvorgang, welcher nach und nach erst die Koagulation des fällfähigen Eiweißes herbeiführt, vermag nicht mehr so viel Bitterstoffe durch Bindung an Eiweiß bzw. durch mechanisches Mitreißen bei der Bildung dieser Bitterstoff-Eiweißverbindungen zur Ausfällung zu bringen. In der Würze verbleiben mehr lösliche Bitterstoffe.

Die ungekochte Würze vermag auch aus dem Grunde mehr Bitterstoffe aufzunehmen, weil ihr Säuregrad geringer ist, und mit dem Einsetzen der Kochung und mit zunehmender Kochzeit infolge Bildung primärer Phosphate und Fällung von Eiweiß eine Steigerung erfährt, welche bezüglich Art und Menge je nach dem Vorkommen der aus dem Brauwasser zugeführten Erdalkalien verschieden ist.

Andererseits ist aber zu beachten, daß das Lösungsmittel, in diesem Falle die ungekochte Würze, sich bis zu einem bestimmten Grad ver-

hältnismäßig leicht mit Bitterstoffen sättigt, bei Überschreiten eines gewissen Sättigungsgrades die Lösbarkeit sich verlangsamt, der Abbau bis in den molekularen Zustand gehemmt wird, und damit die Fällwirkung beim später eintretenden Kochvorgang infolge der nun erst vor sich gehenden Lösung der Überschuß-Hopfenmenge und zwar in erhöhtem Maße, eintritt, zumal die der Hopfendolde entzogenen Bitterstoffe meist noch in grob disperser Form vorhanden sind. Aus dieser Überlegung heraus ist deshalb zu beachten, daß die anfängliche Hopfengabe nicht über die Maßen stark bemessen wird, namentlich nicht bei an und für sich reichlichen Hopfengaben. Die Praxis hat hierfür schon im großen und ganzen das richtige Empfinden gehabt, indem sie eine Teilung der Hopfengabe vornahm, was auch jetzt noch allgemein üblich ist, wobei am häufigsten in der Weise verfahren wird, daß $^1/_3$ in die Vorderwürze, das zweite Drittel während des Kochens und das dritte Drittel $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden vor dem Ausschlagen zugegeben wird. Aus diesen Betrachtungen ist aber auch abzuleiten, daß es nicht gut zu heißen ist z. B. den gesamten Hopfen kurz vor dem Kochen zuzusetzen. Es würde nicht genügend Zeit für den Abbau des hochdispersen in den kolloiden und den molekularen Zustand der Bitterstoffe bis zum Eintritt der Eiweißkoagulation vorhanden sein. Mit dem Einsetzen des Gerinnungsvorganges wäre viel Bitterstoff der Einwirkung des fällbaren Würze-Eiweißes zugängig, und würde durch den Flockungsvorgang in den Trub übergeführt.

Die Wiegmannschen Untersuchungen lassen aber noch in Verbindung mit den Ergebnissen anderer Forscher einen zweiten Weg zur besseren Ausnutzung des Hopfens gangbar erscheinen. Wird im ersten Fall das Ziel durch die frühzeitige Zugabe von Hopfen in die Vorderwürze und durch einen langdauernden Auslösungsprozeß vor dem Eintritt der Eiweißkoagulation der Würze zu erreichen versucht, so kann auch der umgekehrte Weg beschritten werden. Erst hat die Koagulation der Würze zu erfolgen, und dann erst geschieht die Zugabe von Hopfen. Dann ist das Würzeeiweiß schon ausgeflockt, und nicht mehr imstande, Bittersäure, mag sie sich in grobdisperser oder kolloidaler Form vorfinden, an sich zu reißen und zu fällen. Unbeeinflußt von Eiweiß können sich die Bittersäuren lösen und dispergieren, je nach der Länge der Kochzeit, der Art und Menge der Puffersubstanzen, der Höhe der Hopfengabe und dem Bittersäuregehalt des Hopfens.

Der Vorteil der Beschreitung dieses Weges liegt nicht allein darin, daß die Kochverluste sich weitgehendst einschränken lassen, was an sich schon einen sehr großen Vorzug bedeutet, sondern auch darin, daß die Extraktion des Hopfens beliebig weitgehend durchgeführt werden kann, je nachdem wie es die Rücksicht auf den Biercharakter erforderlich macht.

2. Extraktion mit betriebsfremden Lösungsmitteln.

Die Gewinnung des Öls neben der getrennten Gewinnung des Hopfengerbstoffs von den anderen Bestandteilen sieht das Verfahren von Forster[1]) vor.

Nach Schweißinger wird Hopfenmehl mit Äther oder Äthylalkohol und die übrige Doldenmasse mit Wasser extrahiert, worauf die Extraktflüssigkeiten gesondert eingedampft, die Rückstände alsdann gemischt und in geschlossenen Gefäßen unter Kohlensäure aufbewahrt werden.

Nach Wyatt wurden in amerikanischen Brauereien Hopfenextrakte verwendet, welche vermittels Petroläther gewonnen sind.

Von Horst extrahierte anfänglich mit Alkohol verschiedener Konzentrationen einesteils Blätter und Stengel, anderenteils Lupulin, und vermischte die Extrakte nach Entfernung der Lösungsmittel. In neuerer Zeit extrahiert er hintereinander mit Äther und Alkohol, und evtl. auch Wasser. Die auf diese Weise hergestellten Extrakte, welche eine Zweischichtenflüssigkeit darstellen, zeigen einen Bittersäuregehalt zwischen 26 und 46%.

Meindl[2]) gibt folgende Durchschnittszusammensetzungen:

Wasser	25,6 %
Äther-Extrakt	25,65%
Alkohol-Wasser-Extrakt	48,75%

Der Äther-Extrakt umfaßt sämtliche Bittersäuren und Harze. Der Alkohol-Wasser-Extrakt, welcher dem Äther-Extrakt in der Handelsware unterschichtet ist, enthält Eiweiß, Mineralbestandteile, Gerbstoff, Kohlehydrate usw.

In dem Ätherextrakt waren 4,7% α-Harz, 12,4% β-Harz, 7,1% γ-Harz, 1,4% Wachs.

Bei Verwendung von Extrakten treten verschiedentlich im Sudhaus gegenüber der üblichen Verwendung von Naturhopfen, wenn ein erheblicher Teil oder der ganze Naturhopfen durch Extrakt ersetzt wird, gewisse befremdende Erscheinungen auf, insofern als sich ein eigenartiger Fremdgeruch bildet, welcher, sofern der Extrakt nur kurze Zeit, z. B. weniger als ½ Stunde mitgekocht wird, sich nicht verflüchtigt und selbst noch während der Kühlung durch den Berieselungsapparat wahrnehmbar bleibt. Außer diesem fremdartigen Geruch bilden sich auch noch auffällige Ausscheidungen von grünlich gefärbten, flockenartigen Massen, jedenfalls aus Chlorophyll und Eiweiß bestehend, welche sich oberhalb der Würze an den Pfannenwandungen ansetzen und schwer zu entfernen sind. Auch die Bruchbildung befriedigt insofern nicht,

[1]) Heinzelmann, Wochenschrift f. Brauerei 1904, S. 187.
[2]) Allgemeine Brauer- und Hopfenzeitung 1922, S. 574.

als das gewünschte feurige Aussehen bei der Würze ausbleibt, obgleich frühzeitig schon Koagulation eintritt und auch grobflockiger Natur ist.

Zur rationellsten Ausnutzung von Hopfenextrakten, die entweder als Ersatz von Teilgaben, oder der ganzen Naturhopfengabe gegeben werden können, wird man sich Richtlinien zu bedienen haben, wie sie bei der Erörterung der Bedeutung der Art der Hopfengabe besprochen sind, nur mit dem Unterschied, daß es unangebracht ist, einen Teil des Extraktes vor der Eiweißkoagulation der Würze zuzugeben. Starke Kochverluste unter Vermeidung weitgehender Fällungen in Gestalt von Bitterstoffeiweiß lassen sich hier um so mehr umgehen, als die Extrakte schon in einer Form vorliegen, welche besser für die Lösung vorbereitet sind. Der gegebenste Weg für die rationellste Nutzung ist der, den Extrakt der Würze erst zuzusetzen, wenn die Koagulation vollendet ist. Erforderlich wird es indes auf jeden Fall, den Extrakt mit der Würze ausreichend lange zu kochen, um eine weitgehende Dispergierung herbeizuführen. Wenn Feststellungen im Laboratorium, welche mit reinen Bittersäuren und Pufferlösungen gemacht worden sind, zu dem Ergebnis geführt haben, daß die Bitterung bis zur Ausdehnung der Kochzeit auf 2—3 Stunden zunimmt, so bieten sie auch bestimmte Anhaltspunkte für Arbeitsweisen in der Brauerei bei Verwendung von Extrakten. Die Kochzeit indes bis zu dieser Grenze auszudehnen, ist nicht anzuraten, und verbietet sich auch schon aus wirtschaftlichen Gründen. Eine dreiviertel bis einstündige Kochzeit wird allermeist genügen. Dabei ist aber immer wieder der Gesichtspunkt in den Vordergrund zu rücken, daß dem entscheidenden Einfluß der Wassersalze auf die Geschmacksrichtung Rechnung getragen werden muß.

Was die Qualität der mit Extrakt hergestellten Biere anbetrifft, so ist es auf Grund eingehender Versuche nicht zweifelhaft, daß sich reine und wohlschmeckende Biere von guter Schaumhaltigkeit herstellen lassen. Was indes die Frage der höheren Ausnutzung der Extrakte gegenüber Naturhopfen anbetrifft, so kann es als möglich hingestellt werden, daß sich unter bestimmten Verhältnissen Einsparungen machen lassen, und zwar dann, wenn bei Verwendung von Naturhopfen teils zu wenig gelöst, teils zuviel durch Eiweißfällung ausgeschieden worden ist; Ersparnisse aber dann ausbleiben, wenn die Naturhopfengaben zur richtigen Zeit erfolgen, oder Kochverluste auf das denkbar geringste Maß eingeschränkt werden.

3. Trockene Zerkleinerung.

Auf das Mittel des Zerreißens des trockenen Hopfens zwecks vollständiger Ausnutzung wird in dem Balling schen Lehrbuch vom Jahre 1845 schon hingewiesen. Bei dem Verfahren von Slama und

Felix[1]) kommen mit Zähnen besetzte Walzen, bzw. mit Messern besetzte Scheiben in Anwendung.

Nach Röder wird der Hopfen in einer Maschine durch einen hölzernen, rotierenden, außen mit hölzernen Stiften besetzten Konus, zerkleinert, welcher sich innerhalb eines, dem Konus angepaßten, auf der inneren Seite mit gleichen Holzstiften besetzten Mantels bewegt.

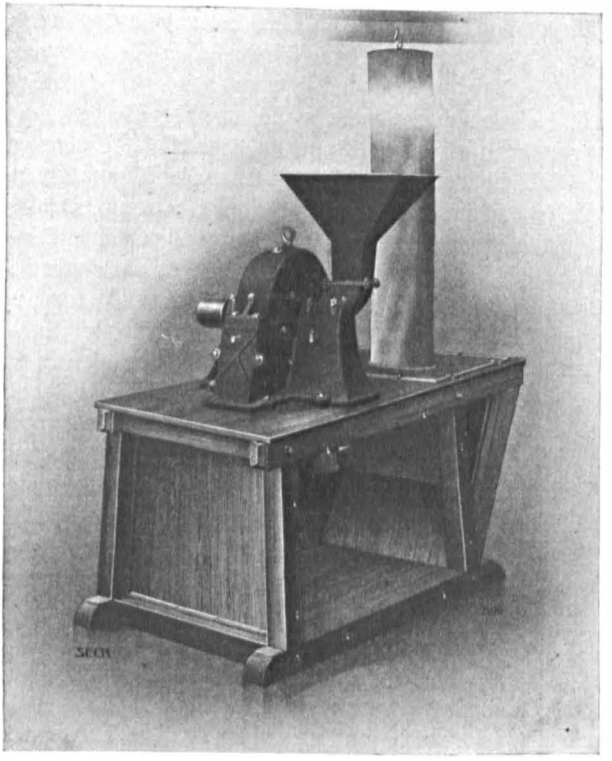


Abb. 51. Seck-Mühle.

Nach Rutschmann ist der Hopfen zuvor bei einer Temperatur, welche 37° C nicht überschreiten darf, bis zum teilweisen Auseinanderfallen zu trocknen, ehe er zerkleinert wird.

Die Verwendung von zerrissenem, und in seine Bestandteile Lupulin, Blätter, Stengel, Stiele und Körner zerlegten Hopfens, welche verschiedentlich in Brauereien üblich war, kann nach dem Verfahren von Müller in Ulmet ermöglicht werden.

Statt des Zerreißens und Sortierens in die einzelnen Bestandteile zerkleinert die Maschine der Alpinen Maschinen-Fabrik in Augsburg den Hopfen vermittels einer schnell rotierenden, mit Schlagnasen versehenen Scheibe, läßt die zerkleinerte Masse durch schlitzartige Öffnungen aus dem staubdicht abgeschlossenen Gehäuse austreten und bewirkt schließlich durch eine Schleudervorrichtung eine weitere Zerkleinerung in die jeweils gewünschte Pulverform. Ähnlich ist die Maschine von Seck-Dresden (Abb. 51). Bei der Verarbeitung eines derartig zerkleinerten Hopfens wird die Benutzung des Hopfenseihers entbehrlich, da die Hopfentreber mit der Ausschlag-

[1]) Heinzelmann, Wochenschrift f. Brauerei 1904, S. 187.

würze auf das Kühlschiff gepumpt, und die Treber nach dem Ablauf der Würze zum Auspressen in die Trubpresse befördert werden.

Eine Zeitlang hatte sich das Interesse der Brauindustrie diesen Maschinen lebhaft zugewandt, besonders glaubte man sich von den Zerreißmaschinen Vorteile versprechen zu können, welche auch in verschiedenen Brauereien zur Aufstellung gelangten. Die Ergebnisse waren in der Tat günstig. Ersparnisse von 10—15% boten indes keinen Anreiz, an dem Verfahren festzuhalten, da zu der Zeit, in welcher dieses Interesse bestand, die Hopfenpreise einen derartigen Tiefstand aufwiesen, daß nennenswerte wirtschaftliche Vorteile dabei nicht herausprangen.

Für die Verwendung von zermahlenem Hopfen war aber das Interesse selbst bis in die jüngste Zeit weniger rege, da man sich nicht dazu verstehen wollte, die Hopfentreber mit der Würze auf das Kühlschiff zu pumpen, was nicht zu umgehen war, weil sie durch den Hopfenseiher nicht zurückgehalten werden. Es hatten auch die ersten Versuche insofern Enttäuschungen gebracht, als die mit gemahlenem Hopfen hergestellten Biere wegen ihres aufdringlichen Bittergeschmacks, für den jedenfalls zu langes Kochen und Nichtberücksichtigung der Wasserverhältnisse verantwortlich zu machen waren, nicht befriedigten. In jüngster Zeit ist hier nun aber ein wesentlicher Umschwung eingetreten. Kochzeit und Dosierung hat man in ihren Einflüssen viel genauer erkannt, und gelernt, sie so zu regeln, daß nun auch die Verwendung gemahlener Hopfen für die Herstellung edelster Biere kein Hindernis mehr bildet.

4. Auslaugen, Auskochen und Aufschließen der Hopfentreber.

Auch das wiederholte Auskochen des Hopfens ist ein altes Verfahren, welches teils in der Weise zur Anwendung kam, daß dem Hopfen zuerst zur Verhinderung der Verflüchtigung des Öls unterhalb der Kochtemperatur die Wertbestandteile entzogen und nun der extrahierte Hopfen mit der Maische des folgenden Sudes, oder mehrmalig mit Wasser ausgekocht wurde. Das wiederholte Auskochen geschah aber auch in der Weise, daß der Hopfen in einem gesonderten Gefäß zuerst mit Vorderwürze, sodann ein- oder zweimal noch mit Nachgüssen ausgekocht wurde, worauf man Hopfen sowohl wie Auszüge der Braupfanne zuführte und hier weiter kochte (Balling, Deinhardt).

Diese Methode ließ man indes nach und nach fallen, wie alle diejenigen, welche auf die Gewinnung der flüchtigen Bestandteile abzielten. Man hielt aber verschiedentlich daran fest, den ausgebrauten, aber nicht völlig erschöpften Hopfen nochmals mitzukochen, was besonders in englischen Brauereien üblich ist. Einige Betriebe pflegen es auch

dermaßen zu handhaben, daß sie nur die letzte Hopfengabe, welche kurz vor dem Ausschlagen gegeben wird, nochmals verwenden, wobei sie sich eines verschließbaren Drahtkorbes bedienen, diesen in die kochende Würze hängen, und den Hopfen nach dem Ausschlagen dem Korb entnehmen, um ihn beim nächsten Sud in regulärer Weise mitzukochen. Andere wieder pflegen in der Weise zu verfahren, daß sie den ausgebrauten Hopfen der Maische des folgenden Sudes zugeben, um ihn vollständiger auszubeuten.

In allerletzter Zeit gewinnt auch ein schon seit längerer Zeit bekanntes Verfahren von Heßberg mehr und mehr an Boden, welches den aus dem gemahlenen Hopfen herrührenden Trub zur Gewinnung der in ihm enthaltenen Bittersäuren ausnutzen will. War man bis vor einiger Zeit fast einmütig der Auffassung, daß ein derartiger Weg keineswegs für die Herstellung feiner Biere geeignet sei, so haben die Erfahrungen der Jetztzeit doch den Beweis erbracht, daß diese Auffassung irrig ist, wenn sachgemäß, d. h. den jeweiligen Betriebsverhältnissen entsprechend, gearbeitet wird.

Zur Gewinnung des in den Hopfentrebern verbleibenden Würzerestes sind mannigfache Verfahren in Vorschlag gebracht.

Nur einige der diesen Zwecken dienenden Apparate mögen angeführt werden. So verwendet Schecke, Augsburg, eine Walzenvorrichtung mit zwei Walzen, von denen die eine innerhalb, die andere außerhalb des aus einem perforierten Zylinder bestehenden Hopfenseihers läuft. Beide bewegen sich unter Druck gegen den zwischen ihnen befindlichen perforierten Zylinder des Hopfenseihers, und pressen damit den Hopfen aus.

Palm, Hamburg, benutzte eine durchlochte Trommel, welche sich um eine Hohlachse drehte und auf dem Hopfenseiher aufmontiert war, und durch welche das zum Auslaugen benötigte heiße Wasser zugeführt wurde.

Der Hopfenseih-Montejus (Weigel, Ergang, Ziemann), welcher aus einem Druckgefäß mit einem eingebauten Hopfenseiher besteht, und ein Propellerrührwerk trägt, dient sowohl der Auslaugung des Hopfens wie zugleich der Fortschaffung der Hopfentreber nach einer beliebigen Abnahmestelle.

Das Vorweichen des Hopfens ist ein altgebräuchliches Verfahren, welches indes mehr und mehr durch das Trockengeben verdrängt wurde. Vorliebe für diese Methode war überhaupt auch nur vereinzelt vorhanden. Mit Recht konnte man sich nicht mit den Auswirkungen des Verfahrens befreunden, die im Auftreten eines rauhen und harten Hopfengeschmackes zutage treten, zumal wenn der Hopfen zeitig gegeben und lange gekocht wurde, was auch schon Muntz[1]) veranlaßte, das Verfahren zu verurteilen.

[1]) Muntz, Das Bierbrauen 1827, S. 155.

Hält man indes nicht an den alten Methoden der frühzeitigen und reichlichen Hopfengaben fest, sondern gibt den Hopfen spät, dann können die sonst beobachteten nachteiligen Auswirkungen völlig ausgeschaltet werden, und es bleibt immer noch die Möglichkeit, durch das Vorweichen den Hopfen vollständiger zu extrahieren.

Das seitens der Praxis in den meisten Fällen angewandte Verfahren, den Hopfen in mehreren, meist drei Gaben zu geben, und zwar derart, daß die erste Gabe in die Vorderwürze vor dem Kochen, die zweite beim Kochbeginn bzw. verhältnismäßig kurze Zeit nachher und die dritte 20—40 Minuten vor dem Ausschlagen zugesetzt wird, kann als eine rationelle Hopfenverwertung nicht angesehen werden.

5. Kritische Betrachtungen über die Frage der Hopfenausnutzung.

Bei der Beurteilung der Frage der Ausnutzung der Bitterstoffe wird man sich der Untersuchungsergebnisse von I. C. Lintner und O. Neumann, aber auch schon der von M. Hayduck und Wiegmann gemachten Fesstellungen erinnern müssen, daß das koagulierbare Würzeeiweiß befähigt ist, Bitterstoffe zu binden und in koagulabler Form auszuscheiden. Es sind hierbei aber auch Gesichtspunkte zu beachten, welche mehr auf kolloid-chemischem Gebiet liegen und sich auf die durch Kolloide ausgeübte Schutzwirkung erstrecken. Wenn ein Teil des Hopfens der Würze zugesetzt wird, ehe das Würzeeiweiß Zeit findet, zu koagulieren, und die Bitterstoffe des Hopfens ihrerseits genügend Zeit haben, unter der Wirkung von Bewegung in Lösung zu gehen und über den grobdispersen Zustand sich bis zum molekularen zu dispergieren, dann wird nicht nur das Ausmaß der fällenden Wirkung seitens des koagulierenden Würzeeiweißes herabgesetzt, sondern Schutzkolloide der Würze vermögen auch bei der weiten Verteilung einen erheblichen Teil der Bitterstoffe vor der Fällung zu schützen. Die Bitterstoffe können, je weiter der Zeitpunkt der Lösung von dem des Eintrittes der Koagulation des Würzeeiweißes auseinanderliegt, sich nicht nur stärker dispergieren, sondern auch mit geeigneten Bestandteilen der Würze wie Alkaliphosphaten, auch Erdalkaliphosphaten und Eiweißabbauprodukten und Wassersalzen mehr oder weniger stabile Verbindungen bilden. Die Abspaltung der Bitterstoffe aus diesen Verbindungen durch die später erfolgende Eiweißkoagulation der Würze wird dann verringert.

Wird aber die Vorderwürze nach der Hopfengabe nicht mechanisch bewegt, wie es meistens geschieht, so werden die Lösungsverhältnisse ungünstiger, auch die Überführung in den dispersen Lösungszustand verhindert. Die Lösung rückt in die Nähe der Eiweißkoagulation, die Fällwirkung erhöht sich und die Ausnutzung der Bitterstoffe erleidet durch hohe Kochverluste starke Verminderung.

Ist dann die Bruchbildung in der Würzepfanne eingetreten, und erfolgt nun der zweite Teil der Hopfengabe, und später der dritte, so fehlt für das Niederschlagen von den aus diesem weiteren Zusatz in Lösung gehenden Bitterstoffmengen das reaktionsfähige Würzeeiweiß, und die Verluste durch Übergang in den Trub als Bittersäureeiweiß sind ausgeschaltet. Die Kochverluste können dann nur noch unerheblicher Natur sein. Nach Feststellungen Wiegmanns lösen sich selbst schon nach ½ stündiger Kochung, wenn der Zusatz nach dem Eintritt der Eiweißkoagulation erfolgt, die weitaus meisten Bitterstoffteile. Sie lösen sich in dem Sinne, daß sie in der kalten Würze auch als löslich erscheinen. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, wird es deshalb möglich sein, nicht nur den Hopfen besser auszulaugen, sondern auch Einsparungen an Hopfen zu machen. Vorausgesetzt, daß die letzte Hopfengabe nicht zu spät erfolgt und nicht zu groß bemessen wird.

In natürlicher Weiterentwicklung dieser Zusammenhänge liegt es daher, den Hopfen nicht schon vor, sondern erst nach erfolgter Würzekoagulation zu geben, wobei dann nicht nur die Kochverluste umgangen werden, sondern auch die weitgehendste Lösung der Bitterstoffe in verhältnismäßig kurzer Kochzeit zu erreichen ist. Ich halte dafür, die Hopfengabe dann auch noch zu teilen, und je nach der chemischen Zusammensetzung des Wassers die Kochzeit zu bemessen, die vielfach für die erste Gabe 1—1¼ Stunde, für die zweite Gabe ½—¾ Stunde nicht zu überschreiten braucht. Der Vorderwürze empfehle ich aber etwa $^1/_{10}$ der gesamten Hopfengabe zuzusetzen, um nicht durch zu starkes Schäumen das Kochen zu beeinträchtigen.

Diese Gesichtspunkte sind aber nicht allein ausschlaggebend. Sie müssen auch mit der Beeinflussung in geschmacklicher Hinsicht in Verbindung gebracht werden. Die Art und der Grad der Bitterkeit einer Würze und eines Bieres ist nicht bloß von dem Gehalt an reinen Bitterstoffen, sondern auch von dem Gehalt an hopfenbittersauren Salzen, schließlich von der Mitwirkung von gerbsauren Salzen und besonders auch von Deckstoffen der Würze (Pufferstoffen) abhängig. Die Schnelligkeit der Lösung der Bitterstoffe und des Verlaufs der Umsetzungen mit reaktionsfähigen Bestandteilen der Würze richtet sich in erheblichem Grade nach der Wasserstoffzahl des Lösungsmittels. Je weniger sauer dieses ist, um so schneller vollzieht sich die Lösung und Umsetzung. Werden z. B. Karbonat-Wässer verwandt, so begünstigen diese beide Vorgänge, während bei Verwendung karbonatfreier bzw. karbonatarmer Wässer Lösung und Umsetzung sich langsamer vollziehen. Je nachdem und in welchem Verhältnis neben den Karbonaten noch andere Wassersalze vorhanden sind, wird das Spiel der Umsetzungen sich verschieden gestalten.

Ist es somit zweifelsfrei, daß bei Vorhandensein bzw. Überwiegen der Karbonate schnellste und weitgehendste Lösung der Bitterstoffe erreicht wird, andererseits aber eine geschmackliche Beeinflussung nach der

Richtung entsteht, bzw. entstehen kann, welche keine Veredlung, sondern eine Verschlechterung bedeutet, so ist es erforderlich, um den mit einer rationellen Hopfenausnutzung gegebenen Vorteil nicht aus der Hand zu lassen, die Höhe der vor dem Kochen zuzusetzenden Hopfengaben sowohl wie die Einwirkungszeit von der Zugabe an bis zu dem Beginn der Kochung, desgleichen die Kochzeit bzw. Kochzeiten der späteren Gaben entsprechend einzuschränken. Im Unterschied hierzu kann bei Verwendung von karbonatfreiem bzw. karbonatarmem Wasser, ohne Qualitätsbeeinträchtigung zu fürchten, sowohl hohe Hopfengabe gegeben wie auch die Zeit der Zugabe weit nach vorn gelegt werden, um bei der geringeren Lösungsfähigkeit der Würze ausreichende Zeit zur Aufnahme der Bitterstoffe zu gewinnen. Auch die Kochzeit für den, bzw. für die später und namentlich nach der Eiweißkoagulation der Würze gegebenen Hopfen kann länger bemessen werden, ohne daß zu fürchten ist, daß sich unerwünschte Geschmackseigenschaften bemerkbar machen.

Zu vernachlässigen sind nun aber auch die Gerbstoffe bei der Geschmacksbildung nicht. Auch sie sind in weniger sauren Würzen leichter löslich, werden also bei Verwendung von karbonathaltigem bzw. -reichem Wasser schneller und ausgiebiger extrahiert und gleich wie die Bittersäuren in beständigere Verbindungen übergeführt, welche den Kochprozeß überstehen und in das Bier übergehen. Auch mit Rücksicht auf sie ist die Frage der Dosierung, sowie die Zeit der Zugabe und Länge der Kochzeit zu prüfen. Da die Verhältnisse aber ähnlich liegen wie bei den Bittersäuren, kann sie auch in gleichem Sinne wie die Bittersäurefrage Beantwortung finden.

Überblickt man den Gang der Entwicklung, den die Bestrebungen zur Lösung der Hopfenausbeutungsfrage genommen haben, so wird man erstaunt feststellen müssen, was für eine Mannigfaltigkeit an Ideen vorliegt, um durch besondere Apparate nach besonderen Verfahren dem Hopfen über den Weg der trockenen oder nassen Zerkleinerung, unter Benutzung von Wasser oder Würze oder anderen Lösungsmitteln, die wertvollen Bestandteile möglichst restlos zu entziehen. Der Rückblick zeigt aber auch in eindeutiger Weise, wie trotz der Unsumme von erfinderischer Tätigkeit, welche auf die Lösung dieses Problems verwandt worden ist, das Problem selbst bzw. irgendeine Richtung zu dessen Lösung immer nur eine mehr oder minder kurze Zeitspanne die Brauindustrie beschäftigt hat.

Obgleich man an der Tatsache nicht vorbeigehen kann, daß die Ausbeute des Hopfens allermeist eine unzureichende ist, und diese Erkenntnis auch vollauf jedem einsichtigen Praktiker nicht fremd ist, hat doch von jeher eine gewisse Scheu bestanden, die auch heute in weitem Umfange noch besteht, von den gebräuchlichen Verfahren des Hopfenkochens abzugehen, weil einfache, aus dem täglichen Leben kommende

Erfahrungen lehren, daß des Guten leicht zu viel geschehen kann, wenn über ein gewisses Maß hinausgegangen wird. Das tägliche Leben als Lehrmeister diktierte die Einstellung, und wie recht man mit dieser Vorsicht hatte, lehrt jede Stufe der Entwicklung in der Ausbeutefrage.

Besonders lehrreich waren die Zeiten, in welchen die Auffassung Boden zu gewinnen schien, daß die flüchtigen aromatischen Bestandteile des Hopfens eine überragende Bedeutung nicht nur für den Duft, sondern für die ganze charaktervolle Eigentümlichkeit eines Bieres haben sollten. Es schien auch, als ob die in dieser Richtung einsetzende Bewegung bald weiteste Kreise in ihren Bann ziehen würde. Nur ein Strohfeuer war es indes. Parfümierte Biere, anfänglich begeistert vom Publikum aufgenommen, wurden nach kurzer Zeit um so energischer zurückgewiesen. Alle Methoden, auf welchem Wege sie auch die völlige Erschöpfung des Hopfens durchzuführen versuchten, fanden immer nur einen kleinen Kreis von Anhängern, welche imstande waren, Einsparungen an Hopfen zu machen, und sich auch überzeugt halten konnten, mindestens ein gleichwertiges oder gar besseres Bier, wie vorher herzustellen.

Zum Allgemeingut ist die Forderung nach möglichst vollkommenster Ausnutzung des Hopfens unter Benutzung anderer Methoden als der üblichen Kochmethoden, nie geworden. Wellenartig verlief das Interesse, welches man der Lösung der Hopfenausbeutung durch besondere Verfahren entgegenbrachte. Zu Zeiten hoher Hopfenpreise wuchs es, um mit Senkung der Preise wieder abzufallen. So war es vor 30—40 Jahren, und so ist es auch heute noch. Die Praxis legt den entscheidenderen Wert auf die Betonung der Qualitätsfrage beim Bier als auf das auf jeden Fall anzustrebende Ziel einer völligen Erschöpfung des Hopfens.

Die Qualitätsfrage ist bekanntlich nicht immer nach der subjektiven Auffassung der Betriebsleitung zu entscheiden, sondern muß oft genug ihre Entscheidung im innigsten Zusammenhang mit den Anforderungen der Kundschaft, und mit der Sicherung des alten Biercharakters finden. Der Charakter des Bieres wird aber bekanntlich durch die Art der Dosierung des Hopfens, und durch die Kochzeiten der einzelnen Gaben entscheidend mitbestimmt. Einen Ausgleich nun etwa in der Weise suchen zu wollen, daß statt größerer Hopfengaben und kürzerer Kochzeit geringere Gaben gegeben, und diese länger gekocht werden, um höhere Ausnutzung zu erzielen, würde aber in vielen Fällen, wenn nicht in den meisten, die Eigenart des Bieres der Art verschieben, daß die Änderung statt zum Vorteile zum Schaden der Brauerei ausschlägt.

Nichts desto weniger darf und soll die Frage der vollständigen Nutzung der Wertbestandteile des Hopfens nicht ruhen, und es muß immer wieder versucht werden, eine Lösung in dem Sinne zu finden, daß sich die Frage weitgehender Erschöpfung des Hopfens in harmonischem Klang mit der Erhaltung des alten Biercharakters bzw. mit der Erzeugung eines wenn möglich edleren Bieres vereint.

K. Zusammenfassung.

Der Wert des Hopfens für die Bierbereitung läßt sich zusammenfassend folgendermaßen darstellen:

1. Der Hopfen liefert charakteristische Gewürz- und Duftstoffe für das Bier.

a) Die Gewürzstoffe sind die Bitterstoffe (die Bittersäuren und bitteren Hopfenharze, deren Salze mit Alkalien bzw. Erdalkalien). Als Gewürzstoffe sind ferner die Umwandlungsstoffe des Hopfenöls, bzw. gewisser Bestandteile desselben anzusehen. Bitternde Wirkung in gewissem Sinne haben auch die Gerbstoffe, bzw. deren Verbindungen, welche der Fällung während des Würzekochens, bzw. während der Kühlung, Gärung und Lagerung entgehen. Ihr Einfluß ist aber von geringerer Bedeutung.

Dabei sind für die geschmackliche Auswirkung der bitternden Stoffe in Tönung und Stärke die Eigenart der Hopfensorten, die Hopfengaben, die Kochzeiten und die Zusammensetzung des Brauwassers von wesentlichster Bedeutung.

Die Verbindung der Bittersäuren, bzw. bitteren Harze mit Erdalkalien unter Mitwirkung von unzersetzten Wassersalzen und den durch Umsetzung mit den Würzephosphaten entstandenen Salzen, steht in direkter, bzw. in indirekter Beziehung zur Entstehung eines mehr streng und rauh bitteren Geschmackseinschlags. Der Einschlag ist bei ausgesprochenen Karbonatwässern stärker als bei Wässern, welche neben Karbonaten auch Sulfate enthalten, und dadurch die Erzeugung eines kernig, herzhaft, angenehmer bitteren Geschmacks ermöglichen, und zwar dann um so mehr, wenn die Sulfate überwiegen. Um bei solchen Wasserverhältnissen die Biere auf einen milderen Ton einzustellen, wird es erforderlich, mit der Hopfengabe vorsichtig zu sein und die Hopfenkochzeiten einzuschränken. Die Einschränkung nach beiden Richtungen wird dringlicher bei Hopfen mit kräftigem Aroma, als bei Hopfen mit weichem Aroma, zumal die aus Hopfen ersterer Art hergestellten Biere bei der Lagerung nicht so stark in der Bittere nachlassen, wie die aus mildem Hopfen hergestellten. Die Abnahme der bitternden Kraft ist noch größer, wenn neben mildem Hopfen karbonatfreies Wasser, oder gar destilliertes Wasser verwandt, und der Hopfen nur verhältnismäßig kurze Zeit gekocht wird. Zum Ausgleich dieser Entbitterung muß deshalb erhöhte Hopfengabe gegeben und lange Zeit gekocht werden, was besonders dann in Frage kommt, wenn das Bier ein ausgesprochenes Hopfenbier sein soll, das einen rein bitteren, nicht weiter durch andere bittere Stoffe überschnittenen Hopfengeschmack nur erhalten kann, sofern zugleich mineralstoffarmes Wasser benutzt wird.

b) Die Duftstoffe sind gewisse Umsetzungsstoffe des Hopfenöls. Das unveränderte Öl ist von unerwünschtem Einfluß auf das Bier und nur in besonderen Fällen begehrt.

2. Der Hopfen liefert wertvollste Schutzstoffe für das Bier, trotzdem der größte Teil der beim Kochen aufgenommenen Bitterstoffe bei der Abkühlung der Würze mit dem Heiß- und Kalttrub, bei der Gärung in der Decke des schlauchreifen Bieres, in dem Vor- und Nachzeug der Hefe, bei der Lagerung im Faßgeläger ausgeschieden wird. Die Schutzstoffe sind in erster Linie und hauptsächlich α-Bittersäure und α-Harz, weniger β-Bittersäure.

3. Der Hopfen wirkt durch seine Bitterstoffe wesentlich mit bei der Entstehung der Kräusen bei der Gärung und bei der Bildung eines kräftigen, dichten, haltbaren Schaumes beim fertigen Bier.

Bei der Extraktion der Bitterstoffe ist zu beachten:

Die Bitterstoffe, anfänglich mehr in der Lösung kolloid verteilt, gehen mit der Länge der Kochzeit mehr und mehr in einen weiter dispergierten, leichter löslichen Zustand über. Die Bittersäuren verwandeln sich dabei mehr und mehr in bittere Harze, zum Teil auch in unlösliche Hartharze. Die Bittersäuren und die bitteren Harze sind teils als freie Säuren, teils als Alkali- oder Erdalkalisalze vorhanden. Die Bildung der leicht löslichen weit dispergierten Säuren bezw. Harze findet in höherem Grade in Würzen aus karbonathaltigen Wässern, weniger dagegen in Würzen aus karbonatfreien Wässern statt.

Die Bittersäuren, bzw. bitteren Harze werden durch Würzeeiweiß unter Bildung verhältnismäßig loser Verbindungen zu einem gewissen Teil zum Ausflocken gebracht, und damit wirkungslos gemacht. Zur Einschränkung dieser Kochverluste ist es deshalb ratsam, entweder einen erheblichen Teil des Hopfens zeitig in die Vorderwürze zu geben, um Zeit genug für die Extraktion zu gewinnen, ehe die Eiweißkoagulation einsetzt, bzw. die Koagulation erst abzuwarten, und dann erst den Hauptteil des Hopfens bzw. den gesamten Hopfen nach der Koagulation zuzusetzen.

Die Rücksicht auf weitgehendste Ausnutzung der Hopfen-Bitterstoffe muß aber auf jeden Fall hinter der Einstellung auf einen bestimmten Biercharakter zurücktreten.

Die Extraktion der Wertbestandteile kann durch Vermahlung, bzw. Zerreißen des Hopfens in trockenem oder nassem Zustand ohne bzw. mit besonderen Apparaten und auch durch Vermaischen der Hopfentreber erhöht werden und zu Einsparungen führen. Auch die Verwendung von Extrakt ist in gewissen Verhältnissen ein Mittel dazu.

Gelagerte Hopfen lassen sich schneller extrahieren als frische. Indes sind alte Hopfen stets frühzeitig zu geben.

4. Für die Erhaltung der Wertbestandteile des Hopfens ist die Kaltlagerung Haupt- und Grundbedingung. Erfolgt die Einlagerung, was vorzuziehen ist, in Ballen, so sind nur absolut trockene Räume zu benutzen.

Kapitel IX.

Kohlehydrate und Gärung.

I. Spaltung der Hexosen.

A. Gärungsarten.

Von Kohlehydraten sind in der Würze Glukose, Lävulose (Invertzucker), Maltose, Dextrin (beständiges Dextrin), jedenfalls auch aber Maltodextrin-α, Maltodextrin-β und Isomaltose vorhanden. Der größte Anteil entfällt davon auf die Maltose.

100 g Würze-Extrakt bestehen aus:

Zucker	62—75 g
davon (Dextrose, Lävulose bzw. Invertzucker)	12—15 g
„ Maltose	50—60 g
„ Dextrin	20—30 g

In 100 g Würze-Extrakt sind 62—75 g Zucker enthalten, die sich aus 50—60 g Maltose und 12—15 g Dextrose, Lävulose, bzw. Invertzucker zusammensetzen. 20—30 g bestehen aus Dextrin bzw. den Zwischenstufen Maltodextrin und Isomaltose. Rohrzucker, welcher aus dem Malz in die Würze übergeht, dürfte durch den Kochvorgang invertiert sein.

Die Höhe des Zuckergehaltes, sowie das Verhältnis von Zucker: Dextrin, bzw. der einzelnen Zucker zueinander, ist von der Mälzung, Darrbehandlung und Sudführung abhängig. Die Würzen aus Malzen, welche nach Münchner Art bereitet sind, enthalten mehr Monosen bzw. Invertzucker als die aus niedrig abgedarrten hellen Malzen hergestellten Würzen, während ihr Gesamtzuckergehalt infolge der verminderten diastatischen Wirkung beim Maischen niedriger ist als bei den hellen Würzen.

Die einzelnen Zuckers unterliegen in verschiedener Weise der Vergärung, wobei besonders die Schnelligkeit der Diffusion durch die Zellwand in das Zellinnere von Bedeutung ist.

Das beständige Dextrin ist durch Brauereihefen nicht vergärbar; fraglich ist die Vergärbarkeit von Maltodextrin α und β, während Isomaltose als schwer vergärbar gilt. Leicht und direkt vergärbar sind Glukose und Lävulose; Rohrzucker ist zuvor durch Saccharase, Maltose durch Maltase in Hexose aufzuspalten, ehe eine Vergärung durch Hefe

erfolgen kann. Nach Willstätter soll allerdings auch die Maltose als solche direkt durch Hefe vergoren werden können.

1. Hefegärung.

Als erster Vorgang des enzymatischen Angriffs bei der Gärung kann die Umwandlung der Hexose in die labile Form angesehen werden, während im zweiten Vorgang die Veresterung zwischen der labilen Form und dem Phosphat unter der Mitwirkung der Phosphatese stattfindet.

An der Veresterung sind jeweils 2 Zuckermoleküle beteiligt, aus denen sich zwei Formen des Zymophosphates bilden. Die eine, die labile wird beim Entstehen sofort wieder durch die Phosphatase in Hexose und anorganisches Phosphat gespalten, und die Hexose, welche nunmehr in der Form der d-Fruktose auftritt, abgebaut:

$$C_6H_{10}O_4(PO_4R_2)_2 + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + 2PO_4HR_2$$

Das Phosphat verestert sich von neuem und wird wiederum gespalten.

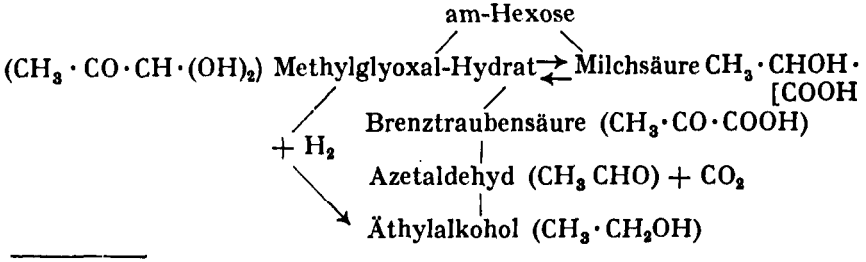
Die andere, welche sich aus der labilen bildet, wird stabilisiert und erst nach und nach gespalten, wenn die Bildung der labilen Form wegen Aufbrauchs des Phosphates vorüber ist. In Zusammenhang damit ist die Gärung dann auch eine langsamere.

Die lebende Zelle läßt nur die labilen Ester entstehen, nicht aber die stabilen. Sie vermag sie auch nicht anzugreifen. Nur Hefensaft bzw. tote und vergiftete Zellen können sie spalten. Bei der Gärung durch lebende Zellen ist anzunehmen, daß immer nur geringe Mengen Phosphat in der Zelle mit der Hexose verestern, und die Ester sogleich wieder zerfallen, während der stabile Ester überhaupt nicht entsteht.

Der Abbau des Zuckers darf in folgender Weise erklärt werden:

Der Zucker wird in die labile Form übergeführt.

Es entsteht aus dem C_6-Körper ein C_3-Körper, das Methylglyoxal. Dieses wird dehydriert, der freiwerdende Wasserstoff auf den Azetaldehyd übertragen. Durch die Dehydrierung entsteht Brenztraubensäure, welche durch die Carboxylase decarboxyliert wird zu Azetaldehyd. Durch den bei der Dehydrierung des Methylglyoxals freiwerdenden Wasserstoff erfolgt dann die Hydrierung des Azetaldehyds zu Äthylalkohol.



[1]) Oppenheimer, Lehrbuch d. Enzyme, S. 550.

Es ist aber auch denkbar, ja vielleicht wahrscheinlich, daß die Dismutations- und Dehydrierungsvorgänge in anderer Weise verlaufen.

Da stets bei der Gärung etwas Glyzerin entsteht, muß die Bildung desselben auf eine teilweise Dismutation des Methylglyoxals für sich allein zurückgeführt werden.

Wenn der Azetaldehyd durch Alkalisulfite in der Form

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot O \cdot SO_2 Me$$

abgefangen und der freiwerdende Wasserstoff auf andere Produkte des Abbaus abgelenkt wird (2. Vergärungsform Neuberg), so entstehen Azetaldehyd und Glyzerin im molekularen Verhältnis.

$$C_6 H_{12} O_6 = CH_3 \cdot CHO + CH_2 OH \cdot CHOH \cdot CH_2 OH + CO_2$$

Dabei kann nun Methylglyoxal in sich dismutiert, und der sich bildende Brenztraubenalkokol in Glyzerin hydratisiert, oder Methylglyoxal + Glyzerinaldehyd in Glyzerin übergeführt werden.

Wird die Reaktionsflüssigkeit schwach alkalisch gemacht, verlaufen die Vorgänge wieder in anderer Richtung, wobei als wesentliches Moment neben Kohlensäure, Alkohol und Glyzerin die Bildung von Essigsäure hervortritt.

Der Azetaldehyd wird sogleich dismutiert. Neben Alkohol entsteht Essigsäure.

$$\begin{array}{lll} CH_3 \cdot CHO \cdot & H_2 & CH_3 \cdot CH_2 OH \\ & + \quad = & \\ CH_3 \cdot CHO \cdot & O & CH_3 \cdot COOH \end{array}$$

Der aus der Dehydrierung des Methylglyoxals freiwerdende Wasserstoff bildet Glyzerin

$$CH_3 \cdot CO \cdot CHO + H_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 OH$$

$$+ H_2 O = \begin{array}{l} CH_2 OH \\ CHOH \\ CH_2 OH \end{array}$$

Die Gesamtvorgänge lassen sich in folgende Gleichung zusammenfassen:

$$2 C_6 H_{12} O_6 + H_2 O = C_2 H_5 OH + CH_3 COOH + 2 CH_2 OH \cdot CHOH \cdot CH_2 OH + 2 CO_2.$$ (3. Vergärungsform.)

2. Milchsäuregärung.

Durch gewisse Bakterien, so namentlich durch die bekannten Milchsäurebakterien, wird der Zucker auf anoxybiontischem Wege zu Milchsäure abgebaut, wobei auch wieder der Weg über Methylglyoxal, Brenz-

traubensäure und Azetaldehyd geht. Die Milchsäure tritt teils in der Form l (+) Milchsäure, zum Teil als d (—) Milchsäure, meistens aber in der racemischen Form auf.

Die Milchsäure ist Endprodukt des Abbaus. Eine weitere Umwandlung kann nur durch Oxydation erfolgen, indem Rückbildung in Methylglyoxal oder Zucker, bzw. Glykogen auftritt. An diesem Aufbau sind $^4/_5$ der Milchsäure beteiligt.

Auf oxybiontischem Wege findet eine Bildung von Milchsäure im großen und ganzen nicht statt; höchstens in Fällen mangelhafter Sauerstoffzufuhr.

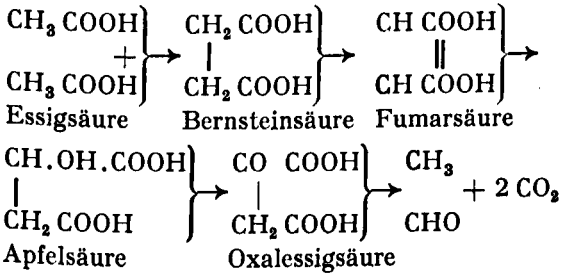
Auch durch Hefegärung kann Milchsäure als Nebenprodukt entstehen. Auch Glyzerin, Azetaldehyd, Essigsäure können sich als Nebenprodukt bei der Zuckerzersetzung bilden, wie besonders aus der 2. und 3. Neubergschen Gärungsform hervorgeht.

Als noch andere Nebenprodukte sind Ameisensäure und Bernsteinsäure, welch letztere sich aus der Glutaminsäure bei der Autolyse der Hefe bildet, bekannt. Ferner sind aus F. Ehrlichs Untersuchungen aus der Spaltung der Aminosäuren Leuzin, Isoleuzin, Valin, Tyrosin, Trypsin die Alkohole Isoamylalkohol, Amylalkohol, Isobutylalkohol, Tyrosol, Tryptophan als Nebenprodukte bei der Hefegärung festgestellt.

3. Essigsäuregärung.

Die aerobe Spaltung des Zuckers verläuft ebenfalls über den Azetaldehyd, führt dann aber zur Essigsäure, und schließlich zu Kohlensäure und Wasser. Die Vorgänge dabei vollziehen sich vielleicht in der Weise, daß Methylglyoxal direkt dehydriert wird, der freiwerdende Wasserstoff sich mit Sauerstoff zu Wasser vereinigt, und die Bildung von Brenztraubensäure sowie Azetaldehyd in bekannter Weise vor sich geht. Aus dem Azetaldehyd entsteht durch Dehydrierung Essigsäure.

Über den Abbau der Essigsäure, der in allen seinen Einzelheiten experimentell noch nicht genau festgelegt ist, geht die Auffassung dahin, daß der Weg folgenden Verlauf nimmt: Die Essigsäure wird in Bernsteinsäure, diese in Fumarsäure dehydriert, welche durch Hydrierung in Apfelsäure übergeht, aus der sich dann durch Dehydrierung Oxal-Essigsäure bildet. Die Karboxylase spaltet nun hieraus beide Karboxyle unter Bildung von Azetaldehyd ab. Aus 2 Molekülen Azetaldehyd ist somit über diesen Weg 1 Molekül geworden und es sind 2 Moleküle Kohlensäure nebst 2 Molekülen Wasser als letzte Endprodukte entstanden. Damit nimmt dann von neuem die Umbildung von Azetaldehyd über Essigsäure, Bernsteinsäure usw. ihren Ausgang, und führt wiederum eine Hälfte in Kohlensäure, die andere Hälfte in Azetaldehyd über, bis schließlich das letzte Molekül auf diese Weise aufgespalten ist.



Über den Azetaldehyd geht auch die Oxydation des Äthylalkohols in Essigsäure, wie Neuberg bei der Essiggärung nachgewiesen hat. Der Azetaldehyd kann sowohl erst in sich dismutiert, oder gleich dehydriert werden. Die Dismutation wurde von Neuberg durch Benutzung von, bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Essigsäurebakterien, nachgewiesen, und dabei festgestellt, daß sich der auf Zusatz von Azetaldehyd gebildete Alkohol nur teilweise dehydrieren ließ.

Bei der Oxydation sind enzymatische Kräfte beteiligt. Früher bezeichnete man das Ferment als Oxydase, weil sich bei der Oxydation des Alkohols zu Essigsäure fast ausschließlich nur Essigsäure feststellen ließ. In Wirklichkeit ist das Ferment eine Dehydrase (Aldehydrase), die sich namentlich in gewissen Bakterien findet, vor allem in den Essigbakterien, aber auch in tierischen Geweben vorhanden ist.

B. Enzymatische Spaltung durch Zymase.

a) Darstellung der Zymase.

Die enzymatische Spaltung des Zuckers wird durch die Zymase hervorgerufen. Buchners[1]) Arbeiten waren es, welche den ersten Nachweis dafür erbrachten, daß die Zymase von der lebenden Hefe abgetrennt werden kann. Zu dem Zweck zerrieb Buchner trocken gepreßte Hefe mit scharfem Quarzsand und Kieselgur, um die Zellen möglichst vollständig zu zerreißen, und den Inhalt freizulegen, bis ein knetbarer, klebriger Teig entstand, aus welchem unter Drucksteigerung bis zu 500 Atm. ein Saft gewonnen wurde, welcher die Zymase enthielt. Aus einem Kilogramm Hefe wurde damit bis zu annähernd ½ Liter Preßsaft gewonnen. Dieser stellte eine opalisierende Flüssigkeit dar, welche beim Erwärmen infolge Eiweißkoagulation sich fast vollständig verdickte, und die Enzyme der Hefezelle wie Invertase, Maltase, Zymase, Endotryptase, Lipase, Phosphatase u. a. enthielt. Beim Trocknen büßte er etwas an Gärkraft ein. Bei diesem Verfahren der Preßsaftgewinnung geht aber nur wenig von der Zymase in den Saft über. Wurde der Saft der

[1]) E. Buchner, H. Buchner und Hahn: die Zymasegärung; ferner Euler und Lindner, Chemie der Hefe und der alkohol. Gärung.

Dialyse unterworfen, so gelang es nicht, die Zymase in löslicher Form abzutrennen. Erst später fanden Harden und Young, daß sich durch die Dialyse das Ko-Enzym loslösen ließ.

Eine Extraktion der Zymase durch Wasser gelang dann Lebedew. Er trocknete zuvor in dünner Schicht aufgetragene Hefe bei 25—30° C, vermischte sie dann im Verhältnis 1:3 mit Wasser, und gewann nach einer Behandlungszeit von wenigen Stunden bei 25—35° C durch Papierfilter filtrierbaren Saft, welcher die Zymase, sowie auch die im Preßsaft vorhandenen Enzyme in Lösung enthielt, abweichend von dem Preßsaft aber frei von Glykogen war. Die Ausbeute ist größer als bei dem Preßsaft.

Während die Gewinnung von Zymase aus untergärigen Hefen, sowohl aus Preßsaft wie durch Maceration von Trockenhefen gelingt, versagt sie bei obergärigen Hefen im allgemeinen, wenn Macerationssaft aus getrockneten Hefen verwendet wird.

In vorsichtig getrockneten untergärigen Hefen bleibt die Zymase erhalten, selbst wenn die Hefen danach noch mehrere Stunden (6) auf 100° C erhitzt werden.

Sie geht aber zugrunde, wenn eine Steigerung auf 140° C erfolgt. Buchner stellte auch schon fest, daß die untergärigen Hefen je nach Herkunft verschieden wirksame Preßsäfte lieferten.

Unter Abtötung der Zellen, aber trotzdem mit noch wirksam erhaltener Zymase, lassen sich nach Buchner, Albert und Rapp Präparate herstellen, wenn Hefe in ein Gemisch von absolutem Alkohol und Äther eingetragen, die Behandlungsflüssigkeit durch Nachwaschen mit Äther entfernt, und dieser an der Luft fortgetrocknet wird, oder wenn die Wasserentziehung durch Azeton erfolgt, das anhängende Azeton dann durch Äther, und dieser wieder durch Belüftung beseitigt wird.

Die Zymase des Preß- bzw. Macerationssaftes besitzt nur eine geringe Beständigkeit, da sie infolge der zerstörenden Wirkung der Endotryptase in kurzer Zeit vernichtet wird. Schon wenige Tage genügen, um sie bei gewöhnlicher Temperatur abzutöten. Frische Hefe geht, sobald sie sich durch Autolyse auflöst, ebenfalls der Zymasewirkung verloren.

Überhaupt äußern sich die abbauenden Vorgänge in der Hefezelle zerstörend, die aufbauenden dagegen schützend. So liegt auch ein Schutz in der Anwendung niedriger Temperaturen bei der Hefeaufbewahrung.

Schützend wirkt auch Rohrzucker, namentlich dann besonders, wenn er in hohen Konzentrationen (30—40%) angewendet wird. Alkohol hingegen schädigt selbst schon in Konzentrationen von 5% an aufwärts.

Die Optimalwirkung der Zymase aus Frischhefe liegt bei ph 4—5, bleibt auch beim Fortschreiten nach der sauren Seite bis zu ph 3, und nach der alkalischen Seite bis zu ph 7,5 ziemlich hoch. Die Optimal-

wirkung der Trockenhefe liegt bei ph 6,4; geht bei der Zunahme nach der sauren Seite schnell zurück. Bei einem ph von 8,0 verliert untergärige Trockenhefe vollständig ihr Gärvermögen, obergärige Trockenhefe wird dabei dagegen nicht beeinflußt. Im Unterschied dazu verhalten sich frische unter- und obergärige Hefen bei diesem ph gleich, zeigen auch dieselbe Gärgeschwindigkeit.

Antiseptika wirken in verschiedener Weise. Chloroform, Toluol wirken auf Zymase des Preßsaftes anders als auf Zymase der lebenden Hefe. Während im ersteren Falle eine Schädigung bei bestimmter Konzentration nicht eintritt, erfolgt sie unter gleichen Verhältnissen bei lebender Hefe. 1% Toluol tötet die Zellen, schädigt aber die Zymasewirkung nicht. Erst 8—10% Toluol vernichten sie. Blausäure inaktiviert die Zymase, vernichtet sie aber nicht. Eine Wiederherstellung tritt ein, wenn die Blausäure durch Luft entfernt wird. Salicylsäure von 0,25% an, Phenol von 0,5% an, Formaldehyd, arsenige Säure, Fluorsalze erweisen sich in geringen Mengen schon als Zymasegifte.

In der Zeiteinheit vergärt eine bestimmte Menge Hefe die gleiche Menge Zucker, wie stark auch die Zuckerlösung ist. Dies hat allerdings nur Geltung für Lösungen, welche nicht stärker als 16% sind, und für den Anfang der Zuckerspaltung, solange der entstandene Alkohol noch keine hemmende Wirkung ausübt.

Ist die Gärungsgeschwindigkeit nun auch auf einem großen Gebiete unabhängig von der Zuckermenge, so steht sie andererseits im direkten Verhältnis zur Menge der angewandten Hefe und der Ko-Zymase, solange wiederum der entstandene Alkohol die Gärung nicht hemmt (etwa im ersten Fünftel der Gärung).

b) Ko-Zymase und Aktivatoren.

Die Wirkung der Zymase ist an die Gegenwart eines Ko-Enzyms gebunden (Harden und Young), welches bei der Dialyse durch Pergamentpapier bzw. Gelatinefilter löslich abtrennbar ist. Durch diese Scheidung verliert der auf dem Filter verbleibende Rückstand seine Gärfähigkeit; er gewinnt sie aber wieder, wenn das Filtrat, welches ebenfalls allein gärungsunfähig ist, wieder zugesetzt wird. Die Wirksamkeit des Ko-Enzyms zeigt sich auch, wenn der inaktive Filterrückstand mit gekochtem Preßsaft vermischt wird. In gleicher Weise kann die Gärfähigkeit eines natürlichen Trockenhefepräparates gesteigert und durch Lagerung unwirksam gewordener Preßsaft wieder durch Zusatz von gekochtem Preßsaft regeneriert werden. Auf Grund dieser Schutzwirkung des gekochten Preßsaftes nahm Buchner das Vorhandensein eines Schutzstoffes (Antiprotease) an, welcher die Zerstörung der Eiweißkörper und der Zymase durch proteolytische Enzyme aufhält. Das Ko-Enzym läßt sich unabhängig von der Protease vernichten, was z. B. durch mehrstündiges Kochen, noch schneller durch

Erwärmen mit Sodalösung erreicht werden kann, während die Protease wirksam bleibt.

Die Vernichtung des Ko-Enzyms bei der Inaktivierung des Preßsaftes während der Aufbewahrung ist der zerstörenden Wirkung durch die Lipasen der Hefe zuzuschreiben. Die Ko-Zymase ist aus untergärigen Trockenhefen leicht und quantitativ mit Wasser zu extrahieren; aus obergärigen Trockenhefen aber nur teilweise, bzw. gar nicht zu gewinnen, da sie diesen Hefen ganz oder teilweise fehlt. Namentlich fehlt sie bei Azeton-Oberhefen. Zusatz von getrocknetem Preßsaft ist dann aber wieder imstande, Gärwirkung bei den vorher unwirksamen Zymasesäften hervorzurufen.

Die Ko-Zymase hat eine weit umfassende Bedeutung für den fermentativen Abbau der Kohlehydrate. Sie tritt bei der alkoholischen Gärung zuerst als Ko-Phosphatase im Veresterungsvorgang, dann als Ko-Mutase (nach Euler) bei der Spaltung desjenigen Teiles von Zucker in Alkohol und Kohlensäure, welcher nach dem Zerfall des Esters nicht wieder zur Veresterung gelangt, in Aktion, und ist auch bei der Dismutation von Azetaldehyd (als Ko-Reduktase nach Euler) erforderlich. Bei allen drei Ko-Enzymen handelt es sich um völlige Identität. Wenn Ko-Zymase fehlt, kann eine Dismutation, z. B. bei ausgewaschener Trockenhefe, nicht stattfinden, wie auch Ko-Zymase freie Hefe nicht fähig ist, Hexose-Diphosphat zu vergären, nur dann erst, wenn Ko-Zymase mitwirkt. Der Gehalt an Ko-Zymase ist ausschlaggebend für die Vergärung, welche sich fast proportional zu ihm verhält. Die Wirkung der Ko-Zymase bei der alkoholischen Gärung findet ein Analogon in der Wirkung des Ko-Fermentes der Milchsäurebildung im Muskel [1]).

Die Widerstandsfähigkeit gegen höhere Temperaturen ist wesentlich vom ph der Flüssigkeit abhängig. Am größten ist sie bei schwach saurer Reaktion. Während einstündiger Erhitzung auf 80° C behält die Ko-Zymase ihre Wirksamkeit fast noch vollständig. Sie verliert sie erst nach einstündiger Erhitzung auf 100° C. Von Alumiumhydroxyd wird die Ko-Zymase nicht in saurer, sondern nur in alkalischer Lösung (ph 9,5—10) adsorbiert, nachdem zuvor eine Reinigung durch Fällung mit Bleiazetat zwecks Entfernung des anorganischen Phosphates stattgefunden hat. Die Adsorption ist dabei eine vollständige. Durch Säure, Wasser, Zuckerlösung gelingt es indes nicht, sie wieder aus der Adsorption zu eluieren. Über Bleiazetat gereinigte Präparate hatten einen Aschengehalt von 15—29%, einen P-Gehalt von 2% in Tr.[2]) und einen Stickstoffgehalt von N = 5,5%, gaben aber keine bzw. nur schwache Eiweißreaktion, wohl aber starke Molischreaktion [3]).

---

[1]) Gottschalk, Zeitschrift f. physiol. Chemie 1927, 170, 264.
[2]) Euler und Myrbäck, desgl. 1924, 138, 1.
[3]) Euler und Myrbäck, desgl. 1924, 136, 107.

Als Aktivatoren wurden von Euler noch folgende Stoffe ermittelt: Biokatalysator Dm.

Er ist in wässerigem Extrakt von Trockenhefe und Malzkeimen vorhanden und wirkt auf lebende Hefe, indem er deren Wachstum beschleunigt, ist aber unwirksam auf Trockenhefe. Mit Ko-Zymase ist er nicht identisch, und kann sie auch nicht ersetzen. Er ist sehr hitzebeständig und bleibt nach Zerstörung der Ko-Zymase durch Kochen noch wirksam, selbst wenn die Kochzeit mehrere Stunden beträgt, und die Reaktion der Flüssigkeit alkalisch ist. Ko-Zymase des Hefenextraktes wirkt dagegen nicht auf frische Hefe, sondern nur auf ko-zymasearme Trockenhefe, und zwar gärungserhöhend [1]).

Als Biokatalysator Z wird ein Aktivator angesehen, welcher beschleunigend auf die Gärung wirkt, ohne zugleich das Wachstum zu fördern. Er ist auch nur wieder bei frischer Hefe wirksam, und unwirksam gegen Trockenhefe. Er ist gegen Hitze widerstandsfähiger wie die Ko-Zymase, und behält nach zweistündigem Kochen noch volle Wirksamkeit, gleichgültig, ob die Erhitzung in saurer oder in alkalischer Lösung erfolgt. Im Unterschied zur Ko-Zymase wird auch dieser Aktivator bei langdauernder Autolyse von der Hefe unter Toluol nicht geschädigt, während Ko-Zymase dabei schnell zugrunde geht [2]).

c) Reizstoffe.

Der Zymasegehalt der Hefe unterliegt Veränderungen, welche, soweit es sich um ruhende Hefen handelt, u. a. namentlich von der Temperatur, von dem Zutritt bzw. Fernhalten von Sauerstoff, von der Aufbewahrungsart (gepreßt bzw. unter Wasser) abhängig sind. Gewisse Stoffe wirken im günstigen Sinne als Reizstoffe; andere im ungünstigen Sinne als Giftstoffe [3]).

Die Wirkung kalter Lagerung äußert sich in einer Zunahme der Zymase. Bei einem Versuch mit obergäriger Preßhefe, Rasse V des Instituts für Gärungsgewerbe, welche bei 2° C gelagert wurde, stieg sie innerhalb 45 Tagen bis zu 40% des ursprünglichen Gehaltes, um dann wieder abzunehmen. Am 98. Tage der Lagerung war sie fast bis auf 0 — gemessen durch die Triebkraftbestimmung nach M. Hayduck — gesunken, obgleich von dieser Hefe noch in diesem Zeitpunkt etwa 85% der Zellen am Leben waren.

Dieselbe Hefe erreichte bei der Lagerung von 7° C schon am 31. Tage, und bei 20° C am 8. Tage den höchsten Gehalt an Zymase. Lagerung bei Temperaturen von 25—26° C an lassen indes eine Steigerung der

[1]) Euler und Swartz, Zeitschrift f. physiol. Chemie 1927, 170, 146.
[2]) Euler und Myrbäck, Zeitschrift f. phys. Chemie 1924, 141, 297.
[3]) Beiträge zur Physiologie der Hefe, eine Sammlung von Arbeiten des Instituts f. Gärungsgewerbe Berlin, 1910.

Zymase gar nicht mehr eintreten, bewirken vielmehr schon gleich eine Schädigung.

Gleich wie die obergärigen Hefen zeigen auch die untergärigen Hefen (Bierhefen), abhängig von der Temperatur eine entsprechende Bewegung ihres Zymasegehaltes. Niedrige Temperaturen wirken wieder am günstigsten, erzeugen aber im Unterschied zu den Brennereihefen keine erhebliche, sondern nur eine unwesentliche Steigerung. Bei 2 Versuchen mit Hefen von hohem Zymasegehalt betrug die Steigerung nur 3—4%, und dauerte bis zum 8. bzw. 10. Tage an, um von da an langsam abzunehmen. Am 38. Tage der Lagerung bei 1—2° C hatte die eine Hefe immerhin noch 83% ihres ursprünglichen Zymasegehaltes.

Unterschiedlich ist das Verhalten der untergärigen Hefen im Vergleich mit den Getreidepreßhefen auch insofern, als sie gegen höhere Temperaturen wesentlich empfindlicher sind, unter Umständen schon bei Lagerungstemperaturen von 15° C nach 2—3 Tagen weich werden, und eine erhebliche Abnahme ihres Zymasegehaltes erfahren; bei Temperaturen von 20—22° C im Verlaufe der gleich kurzen Lagerungszeit den Zymasegehalt vollständig einbüßen. Die zymasereichsten sind dabei die empfindlichsten.

An Getreidepreßhefen bewiesen dann Delbrück, Lange und ihre Mitarbeiter, daß eine Rückbildung des bei warmer Lagerung reduzierten Zymasegehaltes erfolgen kann, wenn eine Umlagerung auf Eistemperatur vorgenommen wird. Die Rückbildungsmöglichkeit ist aber an die Voraussetzung gebunden, daß bei der Hefe noch keine weit vorgeschrittene Auflösung durch die Warmlagerung stattgefunden hat.

Die Aufbewahrung der Hefe unter Wasser führt zu den gleichen Veränderungen, äußert sich indes in dem Maße der Auswirkungen nicht so stark wie die Trockenlagerung.

Auf die Veränderung des Zymasegehaltes hat der Luftsauerstoff einen wesentlichen Einfluß, welcher in um so stärkerem Maße günstig ist, je weiter die Temperaturen bei der Lagerung sich nach unten bewegen. Die Förderung wurde sowohl bei Getreidepreßhefen als bei zymasereichen untergärigen Bierhefen festgestellt, und betrug bei den zymaseärmeren prozentual mehr als bei den zymasereicheren (zwischen 44 und 25%). Den günstigen Einfluß des Luftsauerstoffs beobachtete auch Buchner an, aus untergärigen gelüfteten Bierhefen hergestellten Azeton-Dauerhefen, welche eine um 19% höhere Gärkraft aufwiesen als die aus ungelüfteten Hefen hergestellte Dauerform. Wie dieselben Forscher nachwiesen, unterliegt der Zymasegehalt auch einer Änderung beim Übergang von der ruhenden Hefe in die Sproßung und im weiteren Verlauf derselben. Sie fanden bei der Züchtung von Preßhefe in 15 proz. Würze ein Ansteigen der Triebkraft bis um 150%, welche im Stadium der stärksten Sproßtätigkeit erreicht wurde, worauf

dann nach beendeter Hefevermehrung wieder ein starker Abfall in dem Zymasegehalt eintrat.

Bei der Prüfung von Reizwirkungen ergaben Untersuchungen, daß Asparagin, Formamid, Acetamid, Carbamid, Pepton, Ammoniakverbindungen, wie Ammonchlorid, Ammonkarbonat, Ammonsulfat, primäres Ammonphosphat eine starke Wirkung auf die Zymasebildung ausüben. Die Optimalwirkungen wurden dabei bei 1% Asparagin, bei Formamid bei mehr als 4%, Acetamid 2%, Carbamid 0,1%, bei Pepton (Witte) 2%, Ammonchlorid 2%, Ammonsulfat 4% und Ammonphosphat 3—4% gefunden.

Alanin und Leuzin üben eine geringe Reizwirkung, Glykokoll- und Asparaginsäure dagegen selbst in kleinsten Mengen schon eine schädigende Wirkung aus.

Milchsäure, Äpfelsäure und Weinsäure sind in kleinsten Mengen schon schädlich; Bernsteinsäure hat in kleinsten Mengen (bis zu 0,05%) eine schwache günstige Wirkung. Oxalsäure und Zitronensäure wirken in kleinsten Mengen schon schädlich. Ameisensäure und Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure haben eine schwach anregende Wirkung in schwächsten Konzentrationon. Nachteilig wirken Ameisensäure von 0,03% an, Essigsäure von 0,1% an, Propionsäure von 0,1% an, Buttersäure von 0,03% an. Benzoesäure übt in 0,01 bis 0,02 proz. Lösung stark anregende, darüber hinaus aber schädliche Wirkung.

Schwefelsäure ist schon in kleinsten Mengen schädlich, Flußsäure ist bis zu 0,05% an günstig, darüber hinaus schädlich.

Alkohole (Äthyl-, Propyl-, Butyl-) sind selbst in geringsten Konzentrationen schon schädlich; mit Ausnahme von Methylalkohol, welcher in ganz schwachen Verdünnungen bis zu 0,7% schwach günstig wirkt. Glyzerin ist bis zu 1% von schwach anregender Wirkung.

Hopfenauszüge, welche durch zweistündiges Kochen hergestellt worden sind, rufen eine erhebliche Steigerung der Zymasewirkung hervor.

Starke Reizwirkungen auf die Zymase ergeben sich auch bei Vorbehandlung der Hefe in mit Kaliphosphat (4%) und Asparagin (0,05%) versetzter Zuckerlösung, wenn eine größere Menge Hefe 2 Stunden damit behandelt, die Lösung von der Hefe restlos abgetrennt und die Hefe dann auf Zymase geprüft wird. Auch bei den Preßsäften, welche aus solchen vorbehandelten Hefen erhalten wurden, waren Zunahmen in der Zymasewirkung bis auf das Doppelte eingetreten. Schon bei Preßsäften war festgestellt worden, daß Zusätze von Alkaliphosphaten die Gärgeschwindigkeit unter Umständen bis über das zwanzigfache der ursprünglichen beschleunigen (Harden und Young).

Wird Hefe unter Wasser bei Zusatz von Reizstoffen gelagert, so kann ebenfalls eine Steigerung der Zymase hervorgerufen werden. So bewirkt ein Zusatz von 1% Asparagin bei einer Lagerzeit bis 20 Stunden,

nicht minder ein Zusatz von 4% Kaliphosphat, eine Steigerung, welche größer ist, als bei unter Wasser allein aufbewahrter Hefe. Eine 0,05 proz. Peptonlösung, sowie Verwendung von 4% Kaliphosphat + 0,05% Asparagin als Zusatz zum Wasser, erzeugen nach zweistündiger Lagerung bei Hefen sowohl wie bei Preßsäften schon das Maximum der Zymasesteigerung.

Bei einer sehr zymaseschwachen Brennereihefe, welche 2 Stunden unter 4 proz. Kaliumphosphatlösung bzw. unter 0,1 proz. Asparaginlösung bei 30° C gelagert hatte, zeigten die daraus gewonnenen Preßsäfte sogar eine Steigerung des Zymasegehaltes um etwa das Achtfache.

Das Auftreten derartig starker Steigerungen ist stets, worauf Buchner und Klatte hinweisen, an die Bedingung einer großen Zymasearmut der Ausgangshefe geknüpft. Zymasereiche Hefen sind zu Steigerungen kaum fähig; letztere lassen sich nur erreichen, wenn es sich um, durch irgendwelche Umstände geschwächte Hefen handelt, welche durch Reizmittel wieder in den Stand gesetzt werden, Zymase zu bilden, doch aber nur in dem Umfange, daß nur Höchstwerte an sich zymasereicher Hefen erreicht, nicht aber in irgend wie erheblichem Maße überschritten werden.

Bei der Aufbewahrung unter Wasser in Gegenwart von Stickstoff-Nährlösung ist die Hefe, sofern sie zymasearm ist, zugleich imstande, neben der Zymase auch Stickstoff aufzunehmen. Bei der Lagerung von Brennereihefen in 1 proz. Asparaginlösung während 20 Stunden war eine Stickstoffzunahme um 7,5—8,5% des ursprünglichen Stickstoffgehaltes, und eine Zymasezunahme bis zu etwa 80% eingetreten.

Als Reizstoffe bei obergärigen (Brennerei)hefen erweisen sich auch wäßrige Auszüge der Körnerfrüchte, Gerste, Roggen, Hafer usw., sowie Auszüge aus den betreffenden Malzen, selbst auch diese Stoffe in Schrotform, wenn sie direkt der Hefe für die Triebkraftbestimmung zugesetzt werden. Es konnte dabei eine Steigerung der Triebkraft um das zwei- bis dreifache erreicht werden, wenn der Hefe die gleiche bis dreifache Menge an Schrottrockensubstanz der Rohfrucht bzw. die gleiche bis dreifache Menge an, der Trockensubstanz der Rohfrucht entsprechendem Grünmalze, oder die aus diesen Mengen gewonnenen wäßrigen Auszüge zugesetzt wurden. Gerste blieb in jeder Form bei diesen Versuchen in ihrer Reizwirkung gegen Hafer und Roggen zurück. Von den Auszügen waren die von Hafer bzw. Hafermalz am wirksamsten. Die Reizwirkungen der Grünmalze bzw. von deren wäßrigen Auszügen waren wesentlich stärker als die aus den ungemälzten Getreidearten.

Auch durch Autolyse hergestellter Hefenextrakt wurde als ein Reizmittel erkannt, welches annähernd eine dreifache Steigerung hervorbrachte.

d) Giftstoffe.

Im Unterschied zu den Preßhefen (Brennereihefen), auf welche sich die vorstehenden Reaktionen beziehen, zeigen nach Untersuchungen von F. Hayduck und Schücking[1]) die Brauereihefen ein völlig anderes Verhalten, wenn die Prüfung auf die Wirkung der Reiz- bzw. Giftstoffe in Zuckerlösungen erfolgt, welche mit destilliertem Wasser hergestellt sind.

Asparagin, sowie primäres Kaliumphosphat wirken bis zu 0,1% schwach anregend; saures Ammonphosphat und Harnstoff sind selbst in kleinsten Mengen unwirksam.

Pepton verhält sich je nach der Herkunft verschieden. In ganz kleinen Mengen wirkt es teils schädlich, teils überhaupt nicht; in größeren Mengen kann es sowohl schädlich wie günstig wirken. Hühnereiweiß wirkt in geringen Mengen schädigend, in größeren Mengen fördernd.

Hafer- und Maisschrot steigern die Triebkraft. Ersteres bis auf das Doppelte, letzteres um die Hälfte bei Zugaben bis zu 10 g.

Gerste, Weizen und Roggen üben bei Anwendung von Schrot eine schädigende Wirkung aus, welche bei Verwendung von 10 g auf 10 g Hefe die Triebkraft beim Weizenmehl auf $^1/_{20}$, beim Roggenschrot auf $^1/_7$ herabdrückte, während die Minderung beim Gerstenschrot etwas mehr als die Hälfte ausmachte. Die Anwendung gleicher Mengen Schrot führte bei Preßhefen zu einer Steigerung bis auf die Hälfte.

Wäßrige Auszüge haben zum Teil eine schwach steigernde, zum Teil aber eine schädigende Wirkung. Wäßriger Auszug von Grünmalz übte bei Hafer eine 50 proz. Steigerung, bei Roggen und Gerste eine nicht unerhebliche schädigende Wirkung aus.

Zusatz von Hefeextrakt hebt nicht nur die schädigende Wirkung von Schrot auf, sondern verbessert die ursprüngliche Triebkraft noch.

Mehrstündiges Erhitzen auf 100° C und Aufkochen der wäßrigen Schrotmischung zerstört die schädigende Wirkung beim Roggen; dreistündiges Erhitzen auf 150° C aber erst die von Weizenmalz. Durch das Maischekochen findet weder beim Gersten- noch beim Weizenmalz eine Vernichtung, höchstens eine Verminderung der schädigenden Wirkung statt, welche sich nicht auf die klare, von den Trebern abfiltrierte Würze überträgt, sondern in den Trebern verbleibt. Die Hemmungsstoffe, welche in Wasser schwer löslich sind, können auch durch Alkohol und Äther nicht extrahiert werden. Wesentlich stärker als wäßrige Lösungen vermögen schwach angesäuerte, wäßrige Lösungen, wäßrige Glyzerinlösungen, und schon kurze Behandlung mit Pepsin (2 Stunden bei 40° C) Stoffe aus Weizenmehl in Lösung zu bringen, welche die Zymasewirkung untergäriger Hefen hemmen bzw. zerstören. Dabei ist Pepsin für sich allein auf die Zymase bei Gegenwart

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1908, 25, 241 ff.

von Zucker ohne zerstörende Wirkung, im Unterschied zu Papayotin, welches in Rohrzuckerlösung ein stark schädigendes Zymasegift ist. Unter gleichen Bedingungen aus Mais und Hafer hergestellte Auszüge verhalten sich indes gegen Zymase völlig anders. Sie sind nicht von zerstörender, sondern im Gegenteil fördernder Wirkung.

Auch durch Zerreiben von Mehl (Weizenmehl) mit Hefe und Quarzsand sind Zymasegifte in wäßriger Lösung zu gewinnen. Beim Stehenlassen von wirksamen Auszügen[1]) werden die Hemmungskörper durch Hydrolyse mit Säuren bzw. durch Behandlung mit Trypsin (0,1% 2 Stunden bei 40° C) zerstört.

Giftig ist der aus Weizenmehl ausgeknetete Kleber.

Die Hemmungs- bzw. Giftwirkung wird Eiweißstoffen zugeschrieben. Giftig sind sowohl diejenigen, welche bei der Neutralisation der Mehlauszüge in Form fein verteilter Suspension ausgeschieden, und durch Erhitzen auf 80° C in abfiltrierbarem Zustand gewonnen werden, als auch die löslichen in der Restlösung. Aufkochen vernichtet die Hemmungsstoffe, die gelösten wie die ungelösten, mehr oder weniger vollständig. In neutraler Lösung ist die Vernichtung schwächer als in saurer, und in dieser wieder schwächer als in alkalischer Lösung.

Die schädigende Wirkung von Weizenmehl auf untergärige Hefe wird durch Zusätze von gewissen Salzen vermindert bzw. völlig aufgehoben. Voran stehen die Salze der Erdalkalien, und namentlich vom Kalk. Es folgen etwa der Reihe nach Kalziumkarbonat, dann die anderen Kalksalze, dann Barium- und Zinksalze, Magnesiasalze, und schließlich als die schwächsten die Alkalisalze (Kaliumphosphat, -sulfat, -chlorid) sowie Ammoniumsalze. Natriumkarbonat dagegen ist in seiner giftstoffzerstörenden Wirkung dem Kalziumbikarbonat gleich. Die Wirkung der Salze wird auf die Bindung der Basen mit den Hemmungsstoffen des Getreides zurückgeführt.

Durch die Erdalkalisalze wird auch die schädigende Wirkung des Papayotins und des Pepton-Witte aufgehoben.

Die Wirkung der Salze als Schutzstoffe der Zymase gegen Zerstörungen durch Getreidegifte tritt auch beim Auszug von Mehl mit säurehaltigem Wasser, welches die Salze in natürlichem Zustand enthält, bzw. damit versetzt ist, hervor.

Bei Zinksulfat ist das bemerkenswerte Verhalten zu beobachten, daß es als ein Gegengift gegen seine eigene Giftwirkung auftritt, denn einerseits ist es ein Hefengift, andererseits zerstört es in wäßriger Lösung mit Weizenmehl die Giftwirkung auf die Zymase wieder.

In Würze, mit destilliertem Wasser verdünnt, wirkt Weizenmehl auf die Zymase untergäriger Hefe schädigend, mit Gipswasser verdünnt

[1]) Die Versuche wurden mit Schwefelsäure und Weizenmehl gemacht, welches sich wegen seiner leichteren und vollkommeneren Abtrennbarkeit von den Lösungsmitteln als besonders zweckmäßig erwies.

aber nicht schädigend. Auch Hefewasser als Zusatz zu Rohrzuckerlösung kann durch seinen Gehalt an anorganischen Salzen die schädigende Wirkung des Weizenmehls auf untergärige Bierhefe aufheben. Desgleichen ist lebende untergärige Hefe imstande, giftige, säurehaltige wäßrige, mit Rohrzucker versetzte Weizenauszüge zu entgiften.

Die schädigenden Einwirkungen auf die Zymase gehen auf Grund der vorstehend erwähnten Arbeiten meist Hand in Hand mit der Abtötung der Zellen, wie von Henneberg nachgewiesen wurde, und treten auch nur wieder in den Fällen auf, in welchen vergärbarer Zucker zugegen ist, während sie auch wieder durch Salze, und namentlich Kalksalze, weniger durch Magnesia- oder Alkalisalze, aufgehoben werden. Die stärkste giftaufhebende Wirkung übten diejenigen Salze aus, welche die stärksten Säuretilger sind.

Die obergärigen (Brennereihefen) und untergärigen Hefen zeigen auch hierbei wesentliche Unterschiede. Erstere sind gegen die Zellgifte (Mehl, Eiereiweiß, Pepton, gewisse organische Säuren, Zitronen-, Essig-, Wein-, Butter-, Oxalsäure usw.) erheblich widerstandsfähiger als letztere.

Während die Zuckerkonzentration bis zu 20% keinen Einfluß auf die Zymase ausübte, steigerte sich ihre Giftwirkung auf den Sterblichkeitsgrad mit zunehmender Konzentration.

Zymasegiftstoffe sind auch aus Hefen zu gewinnen, wenn dieselben rasch bei hohen Temperaturen getrocknet werden, bzw. wenn sie vor der Trocknung noch nicht erweicht sind (durch Alterung, oder zu langsames Vortrocknen). Wie bei der Gewinnung von Getreidegiften erweist sich auch hierbei schwach angesäuertes Wasser zur Extraktion am geeignetsten. Wird an Stelle des säurehaltigen Wassers nur reines Wasser benutzt, sind die erhaltenen Auszüge nicht nur nicht giftig gegen untergärige Bierhefen, sondern von erheblich anregender Wirkung auf die Zymase. Die aus obergärigen Trockenhefen erhaltenen Auszüge besitzen stärkere Giftwirkung als die aus untergärigen. Kalksalze erweisen sich auch bei Hefeauszügen wieder als Giftzerstörer.

Während aus diesen durch die Delbrücksche Schule angestellten Untersuchungen auf Grund von speziellen Reaktionen, u. a. auch auf Grund des Abbaus und der Vernichtung der Giftwirkung durch Trypsin von den betreffenden Forschern auf Eiweißstoffe als Träger der Giftwirkung geschlossen wurde, führen Untersuchungen von Lecourt[1]) insofern schon weiter, als sie ergeben, daß von den aus Weizenmehl isolierten Eiweißstoffen Gliadin, Glutenin, Globulin, Proteosen, Leukosin, Gluten, nur die 2 als Glutenin und Gluten bezeichneten Stoffe Giftwirkung gegen untergärige Hefen besitzen; indes auch nur in bezug auf die Sterblichkeit der Zellen. Als Zymasegifte sind sie aber noch nicht erkannt.

[1]) Annales de la Brasserie 1927, Nr. 5 ff.

Somit ist die Frage noch nicht entschieden, welche Stoffe die eigentlichen Träger des Zymasegiftes sind, wenn es auch mehr wie wahrscheinlich gemacht wird, daß dieselben mit Eiweißstoffen in Verbindung stehen.

Das für den Brauer Beruhigende liegt aber in den durch Laboratoriumsversuche, und durch die allgemein praktische Erfahrung gegebenen Tatsachen, daß die Bierwürzen, wenn sie unter bestimmten Verhältnissen Stoffe dieser Art aufnehmen, dadurch ohne weiteres noch kein ungeeignetes Klima für die Hefe, deren Wachstum und Gärtätigkeit bilden. Sie könnten es nur dann werden, wenn der als Schutzstoff erwiesene Kalk in unzureichender Menge vorhanden ist. Solche Fälle können vereinzelt vorkommen, und auch zu verhängnisvollen Folgen führen, wie aus Beobachtungen von Seyffert bekannt ist. Ihre Entstehung setzt allerdings voraus, daß sowohl sehr kalkarmes bzw. kalkfreies Wasser, als auch sehr kalkarmes Malz verwendet wird.

Wenn damit auch als unbedingte Forderung gelten muß, daß der Kalkgehalt in der Würze unter ein gewisses Minimum nicht herabsinken darf, wenn nicht Entwicklung und Gärleistung der Hefe bis zur praktischen Unbrauchbarkeit verringert werden soll, so ist damit wohl die Unentbehrlichkeit des Kalkes außer Zweifel gestellt, nicht aber der Beweis erbracht, daß in solchen Fällen der völligen Entartung und Zymasezerstörung gerade Giftkörper im obigen Sinne die Ursache sind, deren Vernichtung, durch Gegenwart von Kalk in der Würze, der Hefe wieder die notwendigen Voraussetzungen für hemmungsfreie Entwicklung und Gärtätigkeit bietet.

Jedenfalls bieten aber ausreichend kalkhaltige Würzen die größte Schutzwirkung gegen diese Vergiftungen; kalkreiche Würzen sind sogar im Vorteil. Ihre Herstellung setzt angemessen hohen Kalkgehalt des Brauwassers voraus. In Frage kommt besonders der Gips, dessen Anwesenheit im Brauwasser selbst in größeren Mengen als vorteilhaft angesehen werden muß, soweit es sich um Schutzwirkung gegen diese Hemmungsstoffe handelt.

Allgemein kann man die Beobachtung machen, daß der Sterblichkeitsgrad bei Hefen in gewisser Hinsicht mit Rasseneigenarten zusammenhängt. Eigene Beobachtungen im Laufe vieler Jahre im praktischen Betriebe haben z. B. ergeben, daß die Hefen, welche sich durch starkes Sproßtum und hohe Gärtätigkeit auszeichnen, eine schwache Mortalität, schwach vergärende Hefen aber eine hohe Mortalität besitzen. Besonders krasse Unterschiede konnten bei obergärigen Brauereihefen festgestellt werden. Wurden sie in hellen Würzen geführt, so ließ Sprossung und Vergärung nichts zu wünschen übrig, und die Mortalität war eine geringe. Wurden sie dagegen in dunklen, unter erheblichen Zusätzen von Farb- und Karamelmalz hergestellten Würzen geführt, so kam es vor, daß die Mortalität bis zu 50% anstieg.

Versuche im Laboratorium führten auch zu der Feststellung, daß von besonders schädlichem Einfluß Röstmalze sind, und daß unter Umständen Karamelmalze eine viel stärkere Giftwirkung ausüben, als Farbmalze, was nur dahin gedeutet werden kann, daß durch die Bereitungsart im Caramelmalz auf dem Abbauwege diese Stoffe erzeugt werden, deren chemische Natur bisher noch unbekannt ist. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist anzunehmen, daß in ihnen Eiweißstoffe zu suchen sind. Man darf vermuten, daß diese aber noch in Verbindung mit besonderen chemisch wirksamen Stoffen gekuppelt sind, und nur die kolloidalen Träger derselben darstellen.

Die Übertragung dieser Erwägungen auf die Praxis leitet zwanglos zu der Auffassung, daß es für das Hefenleben nicht ohne Bedeutung ist, ob trubhaltige oder trubfreie Würzen in den Gärbottich gelangen. Der Trub ist, den Delbrückschen Untersuchungen zufolge, ein Schädling; seine Beseitigung daher mit Rücksicht hierauf wünschenswert, ja selbst erforderlich, unabhängig von der anderen Notwendigkeit der Beseitigung zwecks Ausschaltung der von ihm ausgehenden Geschmacksstoffbeeinträchtigung des Bieres.

Im Hinblick auf diese verschiedenen schädlichen Einwirkungen sind daher die in letzter Zeit mit erhöhtem Nachdruck in den Vordergrund tretenden Bestrebungen zu beurteilen, welche eine weitgehende Reinigung der Würze vom Trub, bevor sie mit Hefe angestellt wird, zum Ziel haben.

e) Der Zymasebegriff.

Die Zymase stellt einen Sammelbegriff dar, und umfaßt eine Reihe von Fermenten bzw. Fermentgruppen, welche auf die einzelnen, bei dem Zuckerzerfall durchlaufenen Abbaustufen wirken.

1. Die Hexasen erzeugen die labile Form der Hexosen.
2. Die Phosphatasen spalten die Phosphorsäureester, die Phosphatesen erzeugen sie wieder.
3. Die Aldehydrasen dehydrieren (dismutieren) das Methylglyoxal, und hydrieren den Azetaldehyd zu Äthylalkohol. Beim oxybiontischen Zuckerabbau treten sie als oxydierendes Ferment auf, und bewirken die Umwandlung des Azetaldehyds in Essigsäure.
4. Die Mutase (Ketonaldehyd) bewirkt die Hydratisierung des Methylglyoxals in Milchsäure.
5. Die Karboxylase wandelt die Brenztraubensäure unter Abspaltung von Kohlensäure zu Azetaldehyd um. Der Mitwirkung eines Ko-Enzyms bedarf es dabei nicht. Spaltfähig sind auch andere a-Ketosäuren, auch Di-methyl-Brenztraubensäure, nicht aber Trimethyl-Brenztraubensäure. Die Karboxylase ist von großer Haltbarkeit, gegen hohe Temperaturen sehr widerstandsfähig, gegen Antiseptika sehr unempfindlich, und unterscheidet sich dadurch wesentlich von

der sehr wenig widerstandsfähigen Zymase. Das Optimum ihrer Wirkung liegt bei ph 5—6. Während die Gewinnung aus Azeton-Dauerhefen, wie auch aus lebender obergäriger Hefe bisher nicht gelang, konnte sowohl aus obergäriger wie untergäriger Trockenhefe, und aus untergäriger frischer Hefe karboxylasehaltiger Saft, besonders mit Hilfe von Na_2HPO_4-Zusatz zur Behandlungsflüssigkeit gewonnen werden.

Die Karboxylase ist weit verbreitet.

Außer den Saccharomyceten enthalten z. B. Schimmelpilze, Rüben, Kartoffeln und andere höhere Pflanzen Karboxylase.

In welcher Form die Zymase in der Hefenzelle vorhanden ist, hat noch keine volle Aufklärung gefunden. Buchner sah die Zymase als ein freies Enzym an, welches bei der Vernichtung der Zellhüllen freigelegt wird. Lebedew nimmt eine Prozymase an. Euler u. a. vertreten die Auffassung, daß die Zymase ganz oder zum größten Teil an das Protoplasma als kolloidalen Träger gebunden, und nur ein kleiner Teil im freien Zustand in der Zelle vorhanden ist.

Zymase, welche hauptsächlich in Hefen vorkommt, findet sich auch in einer Reihe von anderen Sproßpilzen und Pflanzen der Phanerogamengruppe; angeführt seien nur gewisse Mucorarten, von Bakterien Clostridium gelatinosum, sodann Rüben, Äpfel usw.

6. Unter den in der Hefe enthaltenen Enzymen ist noch die Oxydo-Redukase zu erwähnen, welche Methylglyoxal, Azetaldehyd, in noch stärkerem Maße Glyzerinaldehyd oxydiert. Ihre Wirkung ist in der Aktivierung von labilen Wasserstoffatomen zu suchen, die auch erreicht wird, wenn Phosphate, wie auch Ammonsulfat, auf Aldehyde (Glyzerinaldehyd, Dioxyazeton) unter Verwendung von Methylenblau als Oxydationsindikator, welches dadurch entfärbt wird, einwirken.

Oxydo-Redukase läßt sich aus Macerationssaft von trockner Bierhefe in der Weise herstellen, daß die von dem Rückstand abfiltrierte Lösung nach Erwärmen auf 65° C von der durch die Erwärmung entstandenen Gerinnung abfiltriert, mit gesättigter Ammonsulfatlösung gefällt, und die Fällung in Wasser gelöst und dialysiert wird. Im Gegensatz zu Euler usw. nimmt Lebedew[1]) an, daß die Oxydo-Redukase, deren Optimalwirkung bei 60—65° C liegt, der Mithilfe eines Ko-Enzyms nicht bedarf.

Die Wortkuppelung des Enzyms deutet schon darauf hin, daß es sowohl Reduktions- wie Oxydationsvorgänge umfaßt, und stellt damit die letzte Erkenntnis in einer Entwicklung dar, welche zuerst in den Redukasen eine selbständige Fermentgruppe annahm, wie u. a. aus Arbeiten von Grüß und Palladin hervorgeht, von denen der erstere die reduzierenden Vorgänge der Hefe auf die Hydrogenase, der letztere auf die Redukase zurückführte.

---

[1]) Lebedew, Zeitschrift f. physiolog. Chemie 1927, 172, S. 255.

II. Spaltung des Rohrzuckers.

A. Darstellung und Eigenschaften der Invertase (Saccharase).

Der Vergärung des Rohrzuckers geht seine Spaltung in Dextrose und Lävulose durch das Enzym Invertin, bzw. Invertase, bzw. Saccharase voraus.

Zahlreich sind die Arbeiten über Invertin, weit reichen sie auch zurück. Es beschäftigten sich u. a. O'Sullivan und Tompson, Michaelis, Euler mit einer Reihe von Mitarbeitern, Hudson, Meisenheimer, und dann vor allem Willstätter mit der Erforschung dieses Enzyms. Die zur Darstellung und Anreicherung angewandten Methoden waren verschiedener Art [1]).

Lebende Hefe gibt kein Enzym ab an Wasser, wie auf Grund von Behandlungen mit Eiswasser bzw. Wasser mit Temperaturen unterhalb 9° C festgestellt ist (O'Sullivan, Euler, Willstätter).

Aus getrockneter Hefe ist das Enzym indes, wie von Emil Fischer schon festgestellt wurde, direkt extrahierbar. Für die Stärke der Extraktion ist die Art der Trocknung von Bedeutung. Langsame Trocknung bei niedriger Temperatur an der Luft liefert viel, schnelle Erwärmung auf hohe Temperaturen weniger Enzym; Trocknung bei 100° C schädigt wesentlich.

Aus frischer Hefe kann das Invertin ohne vorgehenden enzymatischen Abbau nur gewonnen werden, wenn die Zellmembran nicht nur zerrissen, sondern ebenfalls wie die Zellstruktur zerstört wird. Ein einfaches Mittel dazu ist das Zerreiben mit Sand. Die Ausbeute an Jnvertin fällt indes niedrig aus, wenn die Hefe schnell zerrissen wird. Auch getrocknete Hefe verhält sich nicht anders. Bei längerer Dauer des Zerreibungsvorganges wird die Ausbeute, infolge enzymatischer Einwirkung auf die Invertinbildung, und infolge der Freilegung von Invertin, größer.

Das Invertin kann dabei quantitativ wasserlöslich gemacht werden, wenn bei Tieftemperaturen, wobei Enzymvorgänge ausgeschaltet werden, in stundenlangem Vorgang eine Verreibung mit Sand stattfindet.

In der Hefezelle ist es als lösliches Invertin vorhanden, welches locker oder überhaupt nicht an Bestandteile des Zellinhaltes oder der Zellwand gebunden, und nur durch einen örtlichen Schutz vor der Diffusion völlig geschützt ist.

---

[1]) Willstätter, Annalen der Chemie, Bd. 424, 425.
Euler und Svanberg, Zeitschrift f. physiol. Chemie 1919, 107, 269 ff.
Euler und Josephson, desgl. 1926, 152, 254 ff.
Willstätter, Graser, Kuhn, desgl. 1922, 123, 1 ff.
Willstätter, Schneider, Wenzel, desgl. 1926, 151, 1 ff.
Euler, desgl. 1919, S. 88.

Die Löslichmachung des Invertins wie der anderen, Kohlehydrate abbauenden Enzyme geschieht einmal durch enzymatische Freilegung aus dem Abbau von Polyosen der Zellmembran, sodann auch durch völlige Zerstörung der Zellstruktur und schließlich der Zellmembran, deren schützende Schicht beseitigt werden muß. Spezifische Freilegungsenzyme sind dazu nicht erforderlich.

Eine große Verbesserung in der Darstellung von Invertin bedeutete die Anwendung der Autolyse. Zu den ersten, welche sich dieser Methode bedienten, zählten O'Sullivan und Tompson. Sie verflüssigten abgepreßte Hefe ohne Zusatz von Wasser und eines Antiseptikums in langsamem, bis zu 2 Monaten dauerndem Verlauf. Euler ging dann dazu über, Antiseptika zuzusetzen, und in Zuckerlösung, zwecks Anreicherung des Invertins, vorgezüchtete Hefe zu verwenden. Hudson wandte eine schnelle Autolyse an. Er unterzog abgepreßte Hefe, die in Wasser verteilt und mit Toluol versetzt war, bei Zimmertemperatur einer 5tägigen Autolyse, fällte das Eiweiß mit Bleizucker, beseitigte das Bleisalz, erhielt das Invertin in Lösung, und reinigte es durch Dialyse in einem Kollodiumsack. Er stellte damit ein Präparat her, welches nach 1 Jahr noch die Hälfte seiner Spaltkraft besaß. Hudson fand auch, daß das Enzym α-Methylglukosid, Maltose und Laktose nicht spaltet, und daß untergärige Hefe Invertin liefert, welches Raffinose weiter spaltet als obergärige Hefe.

Auf das unterschiedliche Verhalten von untergäriger und obergäriger Hefe weist auch Euler hin, welcher gleich wie Hudson die Überlegenheit der untergärigen gegenüber der obergärigen Hefe feststellte.

Meisenheimer benutzte Hefepreßsaft zur Gewinnung des Invertins, den er zuvor mit Schwefelsäure bzw. Oxalsäure zur Ausfällung der Eiweißstoffe behandelte, erhielt aber nur geringe Ausbeute.

Neben Meisenheimer ist es namentlich Euler, welchem die Herstellung wesentlich aktiverer Invertinpräparate zuzuschreiben ist.

Die kurze Autolyse wandte dann auch Willstätter an, welcher zudem Verbesserungen in dem Darstellungsverfahren durch Herstellung schwach alkalischer Reaktion bei der Autolyse erreichte, wodurch einesteils der Eiweißabbau durch Tryptase und der Abbau von Kohlehydrat stark gehemmt, andererseits aber eine stärkere Freilegung des Invertins aus seinen Bindungen erzielt wurde.

Im Unterschied zur totalen Autolyse bei saurer Reaktion, bei welcher ein so starker und weitgehender Abbau der Eiweißstoffe stattfinden kann, daß die Aminosäuren bei längerem Stehen der Autolysate auskristallisieren, stellte Willstätter gleichzeitig auch fest, daß durch beschleunigte Autolyse eine Zunahme von Invertinwirkung bis zum Doppelten von der der ursprünglichen Hefe stattfand, was einerseits als Neubildung von Invertin aus einer Vorstufe (Zymogen), andererseits als Reizwirkung angesehen wird.

Von Bedeutung für die Gewinnung des Invertins ist die Reaktion der Lösungsflüssigkeit und die Art des angewendeten antiseptischen Mittels. Bei Anwendung von Toluol wird viel Invertin gewonnen, aber auch viel Gummi, welcher in der Hefezelle nicht als solcher vorhanden ist, sondern erst aus den unlöslichen Polyosen gebildet wird; durch Chloroform weniger und durch Essigester sehr wenig Invertin erhalten, da letzterer den enzymatischen Abbau durch Bildung von zu viel Säure unterdrückt, und dadurch die Freilegung des Invertins verhindert. Toluol wirkt günstiger, weil es nur langsam Säure entstehen läßt. Die durch Essigester hervorgerufene Schädigung wird durch Neutralisation der Säure wesentlich, und wenn außerdem das gleiche Volumen von Toluol zugesetzt wird, vollständig verhindert. Als Neutralisationsmittel eignet sich besonders Ammon- oder Natriumphosphat.

Durch Essigester (10—20%) wird unverdünnte Hefe fast schon nach 1 Minute verflüssigt.

Wird indes eine mit Essigester in der Wärme behandelte Hefe nicht nur mit Sand allein, sondern mit Saft, welcher bei der Hefeverflüssigung entstanden ist, zerrieben, so läßt sich wesentlich mehr Invertin in Lösung bringen. Dasselbe wird auch erreicht, wenn aufgekochter Verflüssigungssaft verwandt wird, oder auch durch Zusatz von Dikaliumphosphat.

Mit Essigester behandelte Hefe liefert unter Verwendung von Trypsin, welches die der Freilegung des Invertins hinderlichen Eiweißstoffe abtrennt, und von Diastase, welche das Invertin in Lösung bringt, Invertin von wesentlich größerem Reinheitsgrade als die durch Autolyse gewonnenen Hefeauszüge.

So gewonnene Präparate können durch die bekannten Adsorptionsverfahren noch weiter in ihrem Reinheitsgrad gesteigert werden, so daß sie gänzlich frei von Proteinsubstanzen und ihren Abbauprodukten sind, und nur noch kleine Mengen von Kohlehydraten enthalten.

Zwischen dem Invertin und dem Enzym, welches das Invertin freilegt, bestehen in bezug auf Temperaturempfindlichkeit insofern Unterschiede, als das freilegende Enzym mit Wasser von 50° C, das Invertin dagegen erst mit Wasser 55° C vernichtet wird.

Auf dem Reinigungswege wird das Invertin vom Hefegummi begleitet, mit dem es sich mehr und mehr, bis über 75% anreichert. Die Abtrennung des Gummi läßt sich durch Behandlung der ammoniakalischen Elution des Tonerdeadsorbates mit Kaolin bewirken, wobei das Kaolin das Invertin adsorbiert, nicht aber den Gummi, so daß durch Abtrennung der Lösung vom Kaolinadsorbat der Gummi entfernt werden kann. Auch durch Dialyse ist der Gummi zu beseitigen.

Vollständige Reinigung vom Hefegummi, welcher 7—8% der Hefetrockensubstanz (Salkowski, Willstätter) beträgt, läßt sich besonders erzielen, wenn gealterte Hefeauszüge verwandt, und diese durch einmalige Fällung mit Bleiazetat und Elution des Nieder-

schlages behandelt werden. Statt Diammonphosphat eignet sich Dikaliumarsenat mit geringem Gehalt an freiem Ammoniak zur Elution insofern besser, als dadurch die Anreicherung von Phosphorsäure vermieden wird. Die Alterung hat nach zweierlei Richtung Bedeutung. Die durch Bleiazetat nicht fällbaren Stoffe verschwinden durch enzymatischen Abbau. Oder aber es erfolgt durch die Hydrolyse auf enzymatischem Wege eine Neubildung von solchen Stoffen, welche durch Bleiazetat gefällt werden, und dabei das Invertin adsorbieren. In die Fällung durch Bleiazetat werden aber Eiweißabbaustoffe, wie Peptide und Aminosäuren, ebenso Hefegummi, nicht mithineingezogen. Sie wirken der Fällung des Invertins aber auch nicht entgegen, im Unterschied zu Proteinen, welche das Invertin an der Fällung teilweise hindern, obgleich sie selbst gefällt werden.

Von Einfluß auf das Adsorptionsvermögen ist das Adsorptionsmittel, sowie die jeweilige Art dessen Darstellung, z. B. vom Aluminiumhydroxyd, und das Verdünnungs- bzw. Lösungsmittel, das z. B. aus Wasser oder azetonhaltigem Wasser bestehen kann.

Die Behandlung der Adsorption mit wäßeriger Azetonlösung bedeutet einen Fortschritt gegenüber wäßerigen Lösungen. Bei Verwendung dieses Lösungsmittels und von Kaolin als Adsorptionsmittel läßt sich eine Reinigung der durch rasche Autolyse gewonnenen Invertinlösungen von den Eiweißstoffen durchführen, wobei indes das Invertin durch Kaolin nicht adsorbiert wird.

Für die Herstellung reiner Präparate hat sich als zweckmäßig erwiesen, das Invertin aus dem Hefeauszug nicht vollständig zu adsorbieren.

Ein Mittel zur Reinigung ist auch die Dialyse, welche die Entfernung stickstoffhaltiger Verunreinigungen, anorganischer Salze und von Gummi bewirkt, wobei unter Umständen Präparate erhalten werden, welche lange aufbewahrt und auch eingedampft werden können, ohne Einbuße an Wirksamkeit zu erleiden.

Die Darstellung von Invertin konnte durch noch andere Verfahren erheblich verkürzt und vervollkommnet werden. So eignet sich besonders gut die Methode, die unverdünnte Hefe durch Toluol abzutöten, nach der vollständigen Verflüssigung, die nach kurzer Zeit, eventuell schon nach 1 Stunde eintreten kann, Wasser im Verhältnis zur Hefe 1:1 zuzugeben, mit verdünntem Ammoniak zu neutralisieren, und die Hefensuspensionen neutral zu halten, bis nach 2 Stunden die Abtrennung der Flüssigkeit von der festen Masse und nochmalige Behandlung des Rückstandes erfolgt. Der abgetrennte Saft bleibt der weiteren Autolyse noch einige Zeit (6—24 Stunden) überlassen. Als geeignetste Temperatur für die ganze Behandlungszeit erwies sich 30° C.

Gut eignet sich auch das Verreiben der Hefe mit 5—10% fein gepulvertem Diammonphosphat, bzw. diese Arbeitsweise unter Zusatz

von Toluol. Eine Neutralisation mit Ammoniak ist hierbei nicht erforderlich. Aus dem Autolysat wird dann der Saft mit der Zentrifuge abgetrennt, nachdem zwecks Abscheidung von gelöstem Eiweiß mit Essigsäure schwach angesäuert worden ist, das Enzym durch Kaolin adsorbiert und durch Diammonphosphat wieder herausgelöst.

Durch Dialyse mit Fischblase läßt sich die enzymatische Konzentration steigern, der Tryptophangehalt auch verringern.

Zu Präparaten von höherem Reinheitsgrade führt auf einfachem Wege auch die Fällung mit Alkohol bei — 20° C, und einmalige Adsorption an Tonerde, sowie darauffolgende Auslösung durch Diammonphosphat.

Eine noch weitere Steigerung des Reinheitsgrades ist durch fraktionierte, bei Gefriertemperatur vorgenommene Fällung mit Tannin zu erreichen. Aus dem darauf mit Wasser verteilten Saccharase-Tannat läßt sich dann das Enzym an Tonerde adsorbieren, und aus dem Adsorbat mit Diammonphosphat wieder herauslösen. Nach dem Verfahren gelang es, die Saccharase von einem S. W. 9,4 bei einem Tryptophangehalt von 5,9% herzustellen.

Um aktives von inaktivem Invertin, welches z. B. bei der Adsorption an Kaolin oder beim Aufbewahren, oder bei der Elektrodialyse, bei der Erwärmung usw. gebildet worden ist, abzutrennen, hat sich Bleiphosphat (aus Ammonphosphat + Bleiazetat) als geeignet erwiesen, wobei die ersten Fraktionen des Phosphatniederschlages die inaktive Saccharase enthalten, die letzten dagegen die aktive. Nach diesem Verfahren konnten Präparate von dem hohen S. W. 11,9 gewonnen werden.

Durch fraktionierte Behandlung war es auch möglich, tryptophanärmere von tryptophanreicheren Präparaten zu trennen, in einem Falle sogar ein völlig tryptophanfreies Präparat zu gewinnen.

Auch aus gealterten Autolysaten konnten Willstätter und Schneider tryptophanfreie Präparate von hoher Aktivität darstellen und damit sowohl die Bedeutungslosigkeit des Tryptophan, das, wie Euler und Josephson zuerst nachwiesen, in äußerst hartnäckiger Weise an dem Enzym anhaftet und selbst in hochaktiven Präparaten bei einem Stickstoffgehalt von 0,2% in einer Menge von 9% gefunden wurde, dartun, wie auch die Bedeutungslosigkeit der Peptide überhaupt und anderer Begleitstoffe (Hefegummi, Nukleinsäure) für die Zusammensetzung der Saccharase ziemlich zweifelsfrei erweisen.

Nach Euler, der es für möglich hielt, daß Saccharase in verschiedenen Eigenschaften und Inversionsfähigkeiten vorkomme, bleibt aber immer noch die Frage zu klären, in welchem Grade das Tryptophan bzw. andere Eiweißspaltprodukte in den eigentlichen Enzymkern eingehen, um vollen Aufschluß über die konstante Zusammensetzung der Saccharase zu erhalten.

Menge und Art der Begleitstoffe, die von Willstätter als Ko-

adsorbentien und Koeluentien unterschieden werden und von denen manche vorhanden, manche wieder entfernt sein müssen, wenn eine Elution zustande kommen soll, bedingen nicht nur die Fällung mit Bleiniederschlägen und Adsorption des Invertins, sondern auch das verschiedene Verhalten von Elutionslösungen gegenüber Adsorbaten.

Von den Begleitstoffen ist auch die Temperaturempfindlichkeit und die elektrische Ladung abhängig. Mit steigender Reinheit nimmt die Temperaturempfindlichkeit zu, und ändert sich auch die elektrische Ladung. Anfänglich negativ geladen, wird das Invertin mit zunehmender Reinheit amphoter, und geht bei ph 6 überwiegend in elektropositive Ladung über.

Wegen der sauren Reaktion der Hefenautolysate, welche eine Folge der hauptsächlich elektro-negativ geladenen Proteinsubstanzen ist, wird das Invertin auch anfänglich von Kaolin nicht adsorbiert, sondern erst nach (einmaliger) Reinigung mit Tonerde und Bleifällung.

Eine weitgehende Reinigung auch von den bei der Autolyse in erheblichem Teil in Lösung gehenden Phosphatverbindungen ist durch aufeinanderfolgende Behandlung von Bleiazetat zwecks Fällung, Elution durch Arsenat zwecks Lösung, darauffolgende Adsorption durch Tonerde, wiederum erfolgte Lösung durch Ammoniak, nochmalige Bleiazetatfällung, erneute Lösung durch Arsenat und Einengung durch Dialysierung zu erreichen. Der Phosphorsäuregehalt konnte dabei bis auf 0,006% und der Zeitwert von 300 auf 20 herabgemindert werden.

Gegenüber der großen Unbeständigkeit der Maltase und der α-Methylglykosidase zeichnet sich das Invertin durch große Beständigkeit aus. Eine Empfindlichkeit macht sich erst im Laufe der Reinigung in der Nähe des isoelektrischen Punktes bemerkbar. Gegen Zerstörungen des Enzyms, welche teils auf Verlust der Aufladung, teils auf die Auslöschung der aktiven Enzymgruppe zurückgeführt werden, wirken Elektrolyten wie Chlorkalzium und Phosphat und Schutzkolloide, welche durch Adsorption abzutrennen sind. Es kommen aber nach Willstätter weder Hefengummi noch Peptide (Tryptophan oder Tyrosin) dafür in Frage. Glyzerin in sehr kleinen Mengen begünstigt die Auslösung des Invertins aus seinen Adsorbaten, übt aber insofern nachteilige Wirkung auf das Enzym aus, als es die Spaltung des Rohrzuckers stark hemmt.

Die Saccharase (Invertin) bleibt auf dem ganzen Wege der Reinigung mit der Raffinase (ebenfalls eine Fruktosaccharase, welche sich spezifisch wie die Hefensaccharase an die d-Fruktose im Rohrzuckermolekül bindet und Raffinose spaltet), im selben Zeitverhältnis zusammen, und unterliegt, gleich wie diese, auch im gleichen Verhältnis der Zersetzung bei der Aufbewahrung.

Die Zersetzung sowohl wie die Stabilisierung ist auf den innigen Zusammenhang zwischen der Kolloidphase (kolloidaler Träger) und der

aktiven, rein chemisch wirkenden Enzymgruppe zurückzuführen, die beide vereint nach Willstätter und nach Euler, welch letzterer die Bezeichnung „proteinähnlicher Träger" wegen des hohen Stickstoffgehaltes (8,4—11%) gewählt hatte, das Enzymmolekül bilden. Verlust der einen bedingt auch den Verlust der anderen Gruppe. Assoziation des Enzyms mit den stabilisierenden Begleitstoffen, selbst in lockerster Form, ist andererseits wieder imstande, die Inaktivierung der wirksamen Gruppe zu verhindern.

Saccharase wird durch Einwirkung von verdünnter Säure oder Lauge angegriffen. Die Schwächung des Enzyms kann aber in einem erheblichen Maße wieder aufgehoben werden, wenn nach Neutralisation der Saft einige Zeit (etwa 24 Stunden) der Ruhe überlassen wird. Eine derartige Aktivierung hatten auch Euler und Myrbäck bei Einwirkung von Silberion auf lebende Hefe festgestellt, was diese durch eine Bindung des Metalls mit dem Ferment erklären.

In gleicher Weise, wie Glukose und Fruktose die Saccharasewirkung hemmen, üben sie auch, gemäß dem Umstand, daß zwischen Hemmung und Schutzwirkung des Enzyms durch die gleichen Stoffe Parallelität besteht, die gleiche Schutzwirkung gegen Hitzeschädigungen aus.

Die reinsten Präparate zeigten folgende Eigenschaften:

In Wasser sind sie farblos und leicht löslich, und geben keine Reaktion von Eiweiß und seinen Abbauprodukten; sind frei von Hefegummi und überhaupt von Kohlehydraten. Der günstigste Aschengehalt war 3% bei einem Zeitwert von 1,0; die besten Zeitwerte betrugen 0,73. Der günstigste Stickstoffgehalt war 4%. Die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff betrugen

bei einem Präparat vom Zeitwert 0,73: C = 44,5 H = 6,4
„ „ „ „ „ 0,86: C = 43,9 H = 6,4.

Die Optimalwirkung der Saccharase liegt zwischen ph 4,0 und 5,0.

Über den Verlauf der Rohrzuckerhydrolyse gehen die Auffassungen der verschiedenen Forscher auseinander. Während die einen einen molekularen Verlauf feststellten, andere einen Anstieg der Reaktionskonstanten beobachteten, erbrachten Arbeiten Willstätters wiederum abweichende Ergebnisse. Er beobachtete, daß der Reaktionsverlauf vom ph abhängig ist, und selbst beim konstanten ph verschieden ausfällt. Enzymkonzentration und Reaktionsgeschwindigkeit stehen in festem Verhältnis zueinander.

B. Saccharasebildung in der Hefe.

Der Saccharasegehalt der Hefe ist vom Züchtungssubstrat und von dem Alterszustand der Hefe und anderen Faktoren, wie Hefenrasse, abhängig. Bei jungen Zellen ist die Anreicherung stärker als bei alten.

Mit zunehmender Führung der Hefe in der Brauerei wird er unter Umständen geringer.

Andererseits läßt er sich durch Behandlung der Hefe mit Lösungen aus Invert-, Rohrzucker, Glukose, Mannose, welchen erforderliche Mineralsalze zugesetzt sind, anreichern. So benutzten Euler und Svanberg z. B. in einem Falle eine Lösung von Rohrzucker mit Phosphatzusätzen. Diese Menge, 10 Liter [1]), wurde dann der Hefeaufschlämmung in Wasser, bei der 75 Liter Hefe verwandt wurden, in 3 Portionen und in Zwischenräumen von 5 Stunden zugegeben. Die Temperatur wurde während der Gärzeit auf 24—27° C gehalten, und die Hefe 24 Stunden nach Beginn des Versuchs abgenommen. Die Anreicherung an Saccharase stieg dabei auf das 2,4fache der unbehandelten Hefe. Eine dreifache Anreicherung konnte erzielt werden durch eine 4 mal hintereinanderfolgende Vorbehandlung von je eintägiger Gärzeit, wobei auch wieder 75 Liter Hefe und im Ganzen 40 Kilo Zucker verwendet wurden. Dabei wurde für die erste Vorbehandlung Vorderwürze mit 4% Malzzucker, zu welcher noch 5% Rohrzucker zugesetzt worden waren, verwandt; bei den folgenden Gärungen dagegen nur eine, mit neutralem Ammonphosphat versetzte Rohrzuckerlösung. Diese Hefe wurde unter Zusatz von Toluol bei 18° C einer mehrwöchentlichen Autolyse unterworfen. Am 5. Tage wurde indes die Autolyse unterbrochen, der Saft von der Hefenmasse abgetrennt, und die Hefenmasse, da sie bis dahin kaum Enzym abgebaut hatte, der restlichen längeren Autolyse von neuem ausgesetzt. In dem nunmehr von der festen Masse abgetrennten Saft erfolgt die Abscheidung durch Alkoholfällung, worauf der abgetrennte Niederschlag mit Wasser extrahiert wurde. Die wäßrige Lösung enthielt die Saccharase in fast quantitativer Ausbeute.

Im Unterschied zu Euler läßt Willstätter den Zucker in einer 20%igen Lösung tropfenweise, bzw. in dünnem Strahl zufließen, derart, daß nach einer Stunde 10% Zucker, auf die angewendete gepreßte Hefe bezogen, zugetreten sind, während bei Euler die Hefe gleich mit 30% Zucker behandelt und 3 bzw. 4 mal in einer solchen Lösung hintereinander geführt wird. Willstätter trennt nach 2—3 Stunden die Hefe von der Lösung, erneuert die Nährlösung [2]) und trennt nach 2—3 Stunden von Neuem, worauf ebenfalls wieder Zuckerlösung in allmählichem Zulauf zufließt, bis schließlich bis 100% Zucker zugeflossen sind. Die Gärtemperatur betrug 27° C, die Gärdauer 17—22 Stunden. Der Saccharasegehalt kann dadurch bis zum 15 fachen gesteigert

[1]) 0,1 kg $MgSO_4$, 1,0 kg KH_2PO_4, 1,0 kg $NH_4H_2PO_4$, 0,05 kg NH_4Cl, 0,05 kg K_2SO_4. Hefenwasser aus ½ kg Trockenhefe und 10 kg Rohrzucker. (Zeitschrift f. phys. Chemie 1919, 107, S. 286.)

[2]) 8 g primäres Kaliumphosphat, 8 g primäres Ammonphosphat, 2 g Kaliumnitrat, 2 g Magnesiumnitrat in 4 Liter Wasser. Willstätter, Lowry, Schneider, Zeitschrift f. physiol. Chemie 1925, 146, 158.

werden; der Saccharasezeitwert auf 20 gegen 300 der unvorbehandelten Hefe.

Danach hängt die Bildung reichlichsten Saccharasegehaltes mit nur spärlicher, nicht aber reichlicher Zuführung von Zucker zusammen. Dabei verhält sich Traubenzucker gleich wie Rohrzucker. Malzzucker übt keinen so starken Einfluß aus, Laktose ist gleich wie Glyzerin ohne Einfluß. Bei dieser Enzymanreicherung bleibt das Gärvermögen unverändert. Auch die proteolytischen Enzyme unterliegen einer Veränderung dabei nicht. Maltase (α-Glukosidase) erfährt einen geringen Zuwachs.

Eine Erhöhung des Saccharase- und Maltasegehaltes, unter Umständen bis auf das Doppelte, beobachtet man auch, wenn bei der Darstellung beider Enzyme aus frischer Hefe eine mehrere Tage dauernde Autolyse angewendet wird, was auf Selbstgärung der Hefe zurückzuführen ist.

Gewisse chemische Reagentien schädigen die Saccharase in der Hefe: z. B. Quecksilberchlorid von 0,1%; Silbernitrat von 0,1%. Natriumhydroxyd von 1% schädigt stark bzw. tötet. Oxalsäure von 1%, Essigsäure von 1%, Weinsäure von 4%, Schwefelsäure von 1%, Salzsäure von 0,9% schädigen dagegen nicht.

Auch das Bier enthält Saccharase, wie schon von Bau[1]) festgestellt worden ist, welcher auch nachwies, daß durch Erhitzen des Bieres auf 60° C und Innehaltung der Temperatur während etwa 30—40 Minuten, wie es für die Pasteurisation erforderlich ist, eine vollständige Vernichtung eintritt. Bau begründet darauf den Nachweis darüber, ob ein Bier oberhalb oder unterhalb 60° C pasteurisiert ist. Der Übergang von Saccharase in das Bier vollzieht sich durch das Absterben von Hefezellen. Da der Sterblichkeitsgrad der Zellen je nach der Art, den Züchtungsmethoden und besonderen Einwirkungen verschieden ist, muß auch mit einem verschieden hohen Saccharasegehalt bei verschiedenen Bieren gerechnet werden. Von besonderer Bedeutung für die Lösung von Saccharase ist die starke Autolyse, welche unter der Wirkung langer Lagerung des Bieres im Lagerkeller eintritt.

III. Spaltung der Maltose.

A. Darstellung und Eigenschaften der Maltase.

Bevor Willstätter[2]) seine Arbeiten über die Hefenmaltase begann, ging die allgemeine Auffassung dahin, daß die Gewinnung von Maltaseauszügen aus lebender Hefe nicht möglich sei, sondern nur aus getrockneter Hefe erfolgen könne, deren Zellwand so verändert sei,

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1892, S. 158, 193; 1902, S. 44.
[2]) Zeitschrift f. physiol. Chemie 1926, 151, 242 ff.

daß sie die Diffusion gestattet. So konnten C. Lintner und E. Fischer nur aus getrockneter Hefe das maltosespaltende Enzym durch wäßrigen Auszug gewinnen. Willstätter gelang es nun, unter Benutzung von Zellgift und allmählicher Neutralisation Maltaselösungen aus frischer Hefe zu gewinnen. Verwendet wurde zur Abtötung der Hefe anfänglich Toluol, und dabei festgestellt, daß gleich wie hier, so auch bei anderen Zellgiften, in der Hefezelle saure Reaktion auftritt, wodurch die Wirkung der Saccharase begünstigt, die der Maltase, da ihr Optimum in der Nähe von ph 7,0 (6,75—7,25) liegt, stark geschädigt wird. Es kam deshalb darauf an, diese Schädigung durch Neutralisation (durch verdünntes Ammoniak) aufzuheben.

Mit dem Übergang zur raschen Abtötung der Hefe und gleichzeitiger Neutralisation der entstehenden Säure wurden dann die Bedingungen für die Maltasegewinnung noch weiter vervollkommnet. Besser als Toluol oder Chloroform eignet sich Essigester, welcher die Verflüssigung der Hefe viel schneller ermöglicht. Die Verflüssigungszeit darf weder zu kurz sein, um auch möglichst den ganzen Maltasegehalt zu erfassen, aber auch nicht zu lange ausgedehnt werden, ehe mit der Neutralisation der entstandenen Säure begonnen wird, da die Maltase sonst durch die Säure Schädigungen erleidet. Um den Gehalt der Maltase in dem wirklichen Zustand in der Hefezelle zu erfassen, ergab sich die Notwendigkeit, in möglichst schnellster Zeit die Vergiftung auszuführen. Als bester Weg erwies es sich, Essigester einige Minuten auf die gepreßte Hefe einwirken zu lassen, nach vollständiger Verflüssigung dann mit Wasser zu verdünnen, und die Säure in einem Male mit verdünntem Ammoniak abzustumpfen.

Der von der festen Masse abgesonderte Saft enthält die Maltase. Auf die Weise gelingt es, aus Frischhefe in wenigen Stunden die Maltase fast quantitativ in Form wäßeriger Lösung darzustellen.

Maltaselösungen höheren Reinheitsgrades lassen sich herstellen, wenn das Autolysat nach der Verdünnung mit Wasser der Zentrifugierung unterworfen, und die abgeschleuderte Zellmasse nochmals mit Wasser und Essigester 1 Tag der Autolyse überlassen wird.

Zur Gewinnung eignet sich auch sehr gut Diammonphosphat, und zwar allein, weil es sowohl die Abtötung als, bei Verwendung von 1 g Substanz auf 10 g abgepreßte Hefe, die Verflüssigung in 8—10 Minuten bewirkt, und zugleich eine für die Erhaltung der Maltasewirksamkeit günstige Wasserstoffionenkonzentration (7,0—7,3) herstellt.

Nicht minder ist auch Natriumchlorid zur Verflüssigung geeignet.

Bei der Aufbewahrung von Autolysaten treten neben Steigerungen der Aktivität auch Inaktivierungen ein. Beim Altern geht bei 30° C schon nach 1 Tag, und bei Zimmertemperatur nach einigen Tagen die Maltase zugrunde. Beim Altern bei 0° C hält sich dagegen die Maltase länger als eine Woche; dabei machen sich erhebliche Steigerungen (bis zu 67%)

der Wirksamkeit bemerkbar. Ob hierfür die Ursache darin zu suchen ist, daß ein Begleitstoff, welcher hemmend auf die Maltase wirkt, ausgefällt oder eine Neubildung von Maltase aus einer Vorstufe oder eine Reizwirkung durch Übergang aus der stabilen in die labile Bindungsform hervorgerufen wird, ist noch umstritten.

Die Einwirkung chemischer Mittel auf die Maltase in der frischen Hefe äußert sich in der Weise, daß Oxalsäure von 0,2% schädigt, von 0,5% aufwärts zerstört; Essigsäure von 0,1% zerstört, ebenfalls Milchsäure von 1%; Weinsäure aber erst von 4% an; Schwefelsäure von 0,5%; Salzsäure von 0,9%; Natriumhydroxyd von 1%; Quecksilberchlorid von 0,1% und Alkohol von 95% an.

B. Trennung der Maltase und Saccharase.

Zu Trennungsversuchen der Maltase von Saccharase bedient sich Willstätter[1]) eines Hefeautolysates, welches, um zugleich auch vollständige Freilegung der Saccharase herbeizuführen, nach einer längeren Behandlung (30 Stunden) von Hefe gewonnen wurde.

Aus dem Hefeautolysat ließ sich die Maltase auf verschiedene Weise, getrennt von der Saccharase, erhalten.

Durch Kaolin wird Maltase, im Unterschied zur Saccharase, viel reichlicher adsorbiert. Bemerkenswert ist indes ihre schnelle Zerstörung in dem Adsorbate.

Verschieden hergestellte Tonerdegele besitzen verschiedene Eignung für die Adsorption. Lange gealterte Tonerde adsorbiert besser; weniger frisch hergestellte Tonerde; noch weniger als diese solche, welche nach der Herstellung einen, bzw. einige Tage gealtert ist, am wenigsten aber Tonerdegel von der Formel AlO_2H, welches nach Einwirkung von Ammoniak auf $Al(OH)_3$ bei 250° C gewonnen wird. Nichtsdestoweniger eignet sich das Gel AlO_2H am besten von allen, da die Adsorptionsfähigkeit gegen Saccharase am schlechtesten ist, und damit die Trennung am vollständigsten gelingt. In manchen Fällen kann durch einen einzigen Adsorptionsvorgang, in Verbindung mit nachträglicher Auswaschung durch Diammonphosphat, reine Maltase von der Saccharase abgetrennt werden.

Die Verwendung von Zinkhydroxyd würde sich noch besser zur Trennung eignen, da es Maltase noch besser adsorbiert, wenn nicht die adsorbierten Enzyme, Maltase sowohl wie Saccharase, im Adsorbat schon zugrunde gingen.

Vermittels der auswählenden Adsorption trennte Willstätter mit Tonerdegel AlO_2H und kurz gealtertem Aluminiumhydroxyd Maltase aus dem Autolysat ab. Er gewann dabei nach Auswaschen des Adsorbats

[1]) Zeitschrift f. physiol. Chemie 1926, 151, 273 ff.

mit Wasser fast saccharasefreie Maltase, von der indes noch mehr oder weniger erhebliche Teile in der Restlösung verblieben.

Eine Reingewinnung der Saccharase ließ sich auf diesem Wege der Adsorption durchführen, wenn Autolysat aus invertinreicher Hefe benutzt wurde, wobei die Restlösung fast frei von Maltase gewonnen werden konnte.

Die Trennung der beiden Enzyme konnte nun aber noch durch Anwendung auswählender Elution ergänzt werden. Aus den Adsorbaten sind beide Enzyme durch Phosphatmischung von ph 6,8 in gleichmäßiger Weise ausziehbar. Durch primäres Alkaliphosphat wird indes die Saccharase allein eluiert, während die Maltase aber widersteht und im Adsorbat zurückbleibt. Durch Elution mit Diammonphosphat kann nun die Maltase allein gewonnen werden. Bei invertinreichem Autolysat wird zweckmäßigerweise zweimalige Elution mit Kaliummonophosphat angewandt, ehe durch Diammonphosphat die Auslösung der Maltase vorgenommen wird.

Zur Verhinderung der Zersetzung der Enzyme während der Gewinnung sind sowohl die Lösungen vom Autolysat an ständig bei Gefriertemperatur zu halten, sowie sämtliche Arbeiten bei Gefriertemperatur auszuführen.

C. Maltasebildung in der Hefe.

Der Maltasegehalt einer Hefe steht mit dem Lebenszustand derselben in innigem Zusammenhang.

In jungen Hefezellen ist er höher als in alten.

Die Spaltkraft nimmt zu, wenn die Stellhefe zur Sprossung übergeht, und wächst bis zum Schluß derselben. Alsdann setzt wieder ein Rückgang ein. Die am Boden sich absetzende, wieder als Stellhefe verwendete Ernte zeigt annähernd dieselbe Spaltkraft wie beim Anstellen. Die im Bier schwebende, und mit ihm aufs Lagerfaß gelangende Hefe, ist dagegen sehr stark verarmt, und besitzt nur noch einen Bruchteil der Spaltkraft der Stellhefe. Das Verhältnis der Spaltkraft der Anstellhefe zur Hefe der Hochkräusen und des Schlauchbieres stellte sich bei einem Versuch nach 12tägiger Versuchsdauer auf 10:24:1,5. Es sind also die maltaseschwächsten Hefen, welchen die Aufgabe zufällt, die Nachgärung im Lagerkeller durchzuführen (siehe Tabelle S. 457).

Auch äußere Faktoren vermögen, ebenso wie die Zusammensetzung der Nährlösung, den Lebenszustand der Hefe erheblich zu beeinflussen. Sauerstoffzufuhr fördert das maltatische Spaltvermögen, wie an pasteurisierten Bieren nachgewiesen wurde, in welchen unter geeigneten Umständen eine Maltasespaltung sich erst erreichen ließ, als ein längeres Durchleiten von Luft stattgefunden hatte, während die Spaltwirkung ausblieb, wenn das Bier, das unter Fernhaltung des

Abhängigkeit der Spaltkraft vom Entwicklungszustand der Hefe[1]):

Die Zahlen beziehen sich auf die in 50 ccm einer 2%igen Maltoselösung gefundenen Gramm Dextrosazon.

Die Versuche wurden angestellt mit 500 ccm 2%iger Maltoselösung und 10 g Hefe.

	Einwirkungszeit der Hefe auf Maltose	Hefe vor dem Anstellen	Hefe nach 1 täg. Gärung aus dem Bottich entnommen	Hefe nach 2 täg. Gärung entnommen; Hochkräusen	Hefe nach 3 täg. Gärung entnommen; zurückf. Kräusen	Hefe nach 4 täg. Gärung entnommen; zurückf. Kräusen	Hefe nach 5 täg. Gärung entnommen; aus dem Schlauchb.	Hefe von der Ernte
	Tage	g	g	g	g	g	g	g
U.-Hefe	3	0,15	0,213	0,083	0,029	0,030	0,034	
	12	0,340	0,531	0,825	0,261	0,199	0,050	0,346
		Hefe vor dem Anstellen	nach 1 täg. Gärung Hochkräusen	nach 2täg. Gärung stark zurückf. Kräusen				
K.-Hefe	12	0,270	0,391					
	20	0,576	0,858	0,194				

Luftsauerstoffs in einen Kolben gefüllt, nur mit Kohlensäure in Berührung gebracht wurde. Den Bierproben war zuvor Maltose und Hefe nebst Toluol zugesetzt worden.

Als Reizstoffe für die Maltase der Hefe können auch gewisse Säuren und saure Salze angesehen werden.

Durch Behandlung mit Kaliumphosphat war es Buchner und Lange schon gelungen, die Triebkraft von Hefen zu steigern, wobei Lange eine Steigerung bis auf das 9fache beobachtete, wenn die Hefen bei Gegenwart von Kaliumphosphat der Triebkraftbestimmung unterzogen wurden.

Eine Vorbehandlung mit 0,4 proz., noch mehr mit 1 proz. Lösung von primärem Kaliumphosphat kann nun auch die Maltasewirkung erheblich erhöhen. Am günstigsten wirkt eine 4 proz. Lösung bei einer Einwirkungszeit von 4 Stunden. Die günstige Wirkung schlägt in eine ungünstige um, wenn die Einwirkungszeit z. B. auf 48 Stunden ver-

[1]) Schönfeld, Krumhaar u. Korn, Wochenschrift f. Brauerei 1917, S. 60, 149, 157, 165, 189; 1918, S. 8, 130.

längert wird. Auch freie Phosphorsäure, Weinsäure und Milchsäure üben eine steigernde Wirkung aus. Phosphorsäure wirkt am günstigsten in 1,5 bzw. 2 proz. Lösung, Milchsäure und Weinsäure in 0,6 proz. Lösung.

Wird Hefe in wäßriger Aufschlämmung unter Zusatz von 0,6% Weinsäure 12—20 Stunden bei Temperaturen von 2—5° C behandelt, so äußert sich die Weinsäurekur bei der Gärung in einer Erhöhung des Vergärungsgrades, während die Hefe, falls sie vorher flockiger Natur war, die Eigenschaft der Staubform bei den im Schlauchbier verbleibenden Zellen zeigt, die Satzhefe lockere Lagerung annimmt, und beim Wässern schwächere Flockung aufweist. Mit fortgesetzter Führung fällt die Hefe indes meistens wieder in den alten Zustand zurück. Erneute Weinsäurebehandlung bringt die bezeichneten Eigenschaftsänderungen wieder hervor. In allen Fällen hat die Einwirkung indes nicht denselben als günstig zu bezeichnenden Erfolg. Geschieht die Anwendung der Kur nach verhältnismäßig wenigen Führungen, so tritt im Laufe der Zeit eine Schwächung der Maltase ein, welche in ihrer Auswirkung derartig groß sein kann, daß die Hefe für weitere Führungen in der Brauerei unverwendbar wird, zumal gleichzeitig damit eine von Führung zu Führung sich steigernde Mortalität verbunden ist. Damit wird die Weinsäurekur zum Anlaß von starken Degenerationen, deren Rückbildung nach bisher vorliegenden Erfahrungen nicht wieder gelingt.

Kurze Behandlung mit Alkalien erweist sich als Reizwirkung. Die Alkalimengen dürfen indes bei Verwendung von Hydraten nicht höher als 0,1% sein, können aber bei Verwendung von Ammoniumkarbonat bis 1% betragen. Die Wirkung auf Erhöhung der Maltase-Spaltkraft wird namentlich dann auffällig, wenn gärgeschwächte Hefen der Behandlung unterzogen werden.

Bei Anwendung von etwa 0,1% Kalihydrat vollzieht sich aber schon eine Giftwirkung auf die Zellen, welche ein starkes Sterben zur Folge haben kann, und die lebend gebliebenen Zellen in ihrem Wachstumsvermögen verkümmern läßt.

Durch eine Waschung mit 0,1% Schwefelsäure wird ein sehr starker Eingriff in die Maltase hervorgebracht, dessen Auswirkung im Laufe wiederholter Führungen der Hefe sich in einer sehr starken Verminderung des Vergärungsgrades äußert. Der Eingriff erweist sich auch insofern als sehr folgenschwer, als die Eigenschaftseinbuße der Hefe erblich wird. In Verbindung mit dieser Degenerationserscheinung steht zugleich das Hervortreten bzw. der Übergang in die Flockungsform und erhebliche Abkürzung der Gärzeit (siehe Tabellen S. 459).

Hohe Maltasespaltkraft erreichen die Hefen bei der Züchtung in Würzen mit hohem Maltosegehalt, bei sonst geeigneter Nährstoffzusammensetzung [1]).

[1]) Das gilt sowohl für die Fälle, in welchen es sich um unterschiedlichen Maltosegehalt in gleich konzentrierten Würzen handelt, als auch für Würzen

Maltosespaltkraft[1])
(ausgedrückt in Gramm Dextrosazon).

Behandlung mit KH_2PO_4	4 Stunden		12 Stunden		24 Stunden		Vor der Behandlung	
	Osazon g	Einw.-Dauer auf Maltose Tage	Osazon g	Einw.-Dauer auf Maltose Tage	Osazon g	Einw.-Dauer auf Maltose Tage	Osazon g	Einw.-Dauer auf Maltose Tage
Angewend. wurde			0,294	4			0,117	3
			0,472	6			0,272	5
a) 0,4%ige			0,541	7			0,370	7
KH_2PO_4-			0,725	8			0,424	8
Lösung								
b) 1,0%ige			0,275	4	0,201	4		
KH_2PO_4-			0,371	6	0,259	6		
Lösung			0,483	7	0,576	7		
			0,717	8	0,833	8		
c) 4%ige	0,401	1	0,582	4				
KH_2PO_4-	0,497	7	0,795	7				
Lösung	0,677	8						

Behandlung mit Säure (4 Stunden).

Einw.-Dauer auf Maltose Tage	Angewendet wurden 0,6%			
	Milchsäure Osazon g	Weinsäure Osazon g	Phosphorsäure Osazon g	vor der Behandlung Osazon g
4	0,226	0,136	0,065	0,183
7	0,321	0,220	0,173	0,181
10	0,665	0,780	0,476	0,525
12	0,924	0,874	0,528	0,732
15	0,808	0,818	0,728	0,600

Zu hoher Bottichvergärung sind Hefen dann imstande, wenn sie über hohe maltatische Spaltkraft verfügen. So ergaben Bestimmungen in der Hochschul-Brauerei Berlin, daß 2 untergärige Hefen, welche einen Vergärungsgrad auf dem Bottich von 56% (scheinbar) lieferten, nach einer bestimmten Versuchszeit (10 Tage) nur $^1/_{10}$ bzw. $^1/_4$ des Maltose-

verschiedener Stärke, derart, daß in dünnen Würzen wachsende Hefen schwächere Spaltwirkung haben als in stärkeren Würzen gezogene.

[1]) Schönfeld und Korn, Wochenschrift f. Brauerei 1918, S. 130/31.

gehaltes spalteten, welchen eine andere untergärige Hefe mit 65% und eine obergärige Hefe mit 70—75% in der gleichen Zeit gespalten hatten.

Diese Frage hängt auch mit Rasseneigenschaften zusammen, wie aus anderen, an gleicher Stelle gemachten Feststellungen hervorgeht. Die Beobachtungen wurden an 4 Heferassen gemacht. Eine obergärige Hefe vergor nur 30% (scheinbar), eine untergärige „K" und eine untergärige „M" waren 2 mittelvergärende bzw. schwach vergärende Hefen, die untergärige Hefe „U" dagegen eine schnell angärende, hohe Kräusen bildende, schnell gärende Hefe mit hohem Vergärungsgrad. Die obergärige Hefe war unter Bedingungen des Laboratoriumsversuches überhaupt nicht imstande, die Maltose vollständig zu vergären. Sie blieb auf $^2/_3$ des Weges stehen. Die eine mittelvergärende erreichte nach 11 Tagen, die andere nach 9 Tagen, Hefe „U" nach 7 Tagen volle Vergärung[1]).

Die bei der Gärung erzeugten Stoffwechselprodukte der Hefe erweisen sich wieder als Hemmungsstoffe für die Maltase. Kohlensäure verzögert und hält unter Umständen erheblich die Maltasewirkung der Hefe zurück.

Auch anderweitige Hemmungsstoffe sind im Bier enthalten, welche der Maltase schädlich sind, was sich durch Vergleich zwischen reinen Maltoselösungen und hefefrei gemachten Bieren, welche auf denselben Maltosegehalt gebracht wurden, erweisen ließ. In ersteren war wie üblich nach einem Tag schon Spaltwirkung deutlich vorhanden. In letzteren trat sie erst nach langer Zeit ein. Bei der Aufbewahrung der Hefe unter Wasser bei den für die Aufbewahrung in der Brauerei üblichen kalten Temperaturen (2—4° C) hält sich die Spaltkraft mehrere Tage ziemlich ungeschwächt. Nach Ablauf von 8 Tagen ist erst ein Rückgang festzustellen, welcher unter Umständen $^1/_4$ des ursprünglichen Gehaltes beträgt. Größer ist indes die Abnahme der Spaltkraft bei der Lagerung unter Bier.

Im Bier ist Maltase nicht nachweisbar. Es müßte zwar damit gerechnet werden, daß abgestorbene Hefen, gleich wie getrocknete Hefen Maltase in das Bier übergehen lassen, und daß namentlich bei der Autolyse der Hefezellen während der Lagerung des Bieres im Keller eine Lösung der Maltase stattfindet. Wenn trotzdem der Nachweis von Maltase negativ ausfällt, so wird das damit zu erklären sein, daß einmal die Maltase durch die Alterung der Hefe bzw. des Hefesaftes in kurzer Zeit vernichtet wird, sodann aber die Wirksamkeit der Maltase, falls sie in das Bier übergeht, in dem sauren Klima weitgehend herabgesetzt wird.

---

[1]) Angewendet wurde gegenüber der sonst benutzten 2 proz. Lösung eine 5 proz. Maltoselösung, zu der 5% gewaschene, abgepreßte Hefe zugesetzt wurde. Zur Verhinderung der Zymasewirkung erfolgte ein Zusatz von 5 bzw. 8% Toluol, wie es bei allen Versuchen geschah. Die Temperatur für die Versuchsanordnung betrug 6—7° C.

IV. Einwirkung chemischer Agentien auf die Enzyme.

Über die Einwirkung chemischer Agentien auf die Enzyme in frischer Hefe arbeiteten namentlich Bokorny und besonders Bau[1]). Sie fanden, daß eine verschiedene Widerstandsfähigkeit vorhanden war, und zwar derart, daß die Zymase am leichtesten, die Invertase am schwersten angegriffen wurde, Maltase und Melibiase, welche sich ziemlich nahe stehen, in der Empfindlichkeit in der Mitte liegen.

Reagenzien	Melibiase	Maltase	Invertase	Zymase
Natriumhydroxyd 1%	tötet	tötet	tötet	tötet
Quecksilberchlorid	"	"	schädigt stark	"
Oxalsäure 1%	"	"	schädigt nicht	"
Schwefelsäure 1% u. 0,5%	"	"		
Salzsäure 0,91%	"	"		
Essigsäure 1%	schädigt	"	"	"
Oxalsäure 0,5%				
Weinsäure 4%				
Silbernitrat 0,02%				
Quecksilberchlorid 0,02%	tötet	schädigt stark oder tötet	"	"
Oxalsäure 0,2%	schädigt etwas	schädigt etwas	"	"
Kohlensaures Natron 1%				
Natriumhydroxyd 0,5%				
Alkohol 95 Vol.-Proz.	schädigt nicht	tötet	"	"
Milchsäure 1%				
Silbernitrat 0,01%	schädigt etwas bis stark	schädigt etwas	"	schädigt wenig
Schwefelsäure 0,2%				
Essigsäure 0,5—0,2%	schädigen nicht oder nur in geringem Maße			
Milchsäure 0,5%				
Weinsäure 0,2 u. 0,1%				
Schwefelsäure 0,1%				
Salzsäure 0,1%				
Kohlensaures Natron 0,5 0,2 u. 0,1%				
Natriumhydroxyd 0,2 u. 0,1%				
Alkohol 15 Vol.-Proz.				

Auch bei der Trocknung der Hefen stellten sich erhebliche Unterschiede in der Widerstandsfähigkeit heraus. Diese war indes nicht allein von der Enzymart, sondern auch von der Hefen- und Trocknungsart abhängig. So wies Bau nach, daß vorsichtig (bei 25° C) getrocknete

[1]) Wochenschrift f. Brauerei 1903, S. 560; 1915, S. 141.

untergärige Hefen vom Frohbergtyp nach 18 Jahren noch starke Invertase-, Maltase- und Melibiasewirkung besaßen, auch Raffinose noch in gleicher Weise spalteten, wirksame Zymase aber nicht mehr enthielten.

Selbst die Erhitzung auf 105° C, und mehrstündiges (5) Halten der Temperatur, nachdem vorsichtige Vortrocknung vorangegangen war, vermochte weder Invertase noch Maltase und Melibiase abzutöten. Invertase erwies sich auch in der Hitzewiderstandsfähigkeit am stärksten. Ein Unterschied war außerdem zwischen unter- und obergärigen Hefen insofern zu verzeichnen, als die obergärigen Brauereihefen empfindlicher geschädigt wurden. Trocknung und nachfolgende Erhitzung auf 105° C vernichteten aber auch in den Hefen Trehalase, Emulsin, Amygdalase und Karboxylase nicht.

Bemerkenswert ist, daß die Hefe Saaz zwar Amygdalase, aber Emulsin nicht enthält; Saccharomyces Ludwigii aber keine Maltase, dagegen Emulsin und Amygdalase.

Dagegen erwiesen sich Katalase, Oxydase, Reduktase und Lab als empfindliche Enzyme, welche durch Trocknung sowie durch Erhitzung der Hefe leicht geschwächt bzw. getötet wurden.

Tryptase überdauerte indes, nach vorsichtiger Vortrocknung Erhitzungstemperaturen von 105° C, und blieb selbst noch nach viele Jahre langer Aufbewahrung in getrockneter Hefe wirksam.

Hefen vom Frohbergtypus.

Art der Enzyme	Frische [1] Oberhefe	Frische Unterhefe	Getrocknete bzw. nach Vortrocknung auf 105° C fünf Stunden erhitzte, bis zu 18 Jahren aufgehobene Trockenhefe (unter- und obergärige Hefen)
Zymase	+	+	0
Saccharase			
Reagenz: Rohrzucker	+	+	+
„ Raffinose	+	+	+
Maltase	+	+	+
Melibiase	0	+	0
Trehalase	+	+	0
Emulsin	+	+	+
Amygdalase	+	+	+
Karboxylase	+	+	0
Lipase	+	+	+
Endotryptase	+	+	+
Katalase	+	+	0
Oxydase	+	+	0
Reduktase	+	+	0
Hefenlab	+	+	0

[1]) Bau, Wochenschrift f. Brauerei 1917, S. 29.

Kapitel X.

Gärung und Atmung.

I. Oxydasen und Peroxydasen als Teilenzyme der Oxydoredukasen.

Die Zucker werden bei der Gärung durch die Hefe nicht nur anoxybiontisch gespalten, sondern auch oxybiontisch (durch Oxydation in der lebenden Zelle) zerlegt. Die dabei mitwirkenden Enzyme werden unter der Gruppenbezeichnung Desmolasen (nach Neuberg und Oppenheimer) zusammengefaßt. Sie zertrümmern die Moleküle durch Lösen der Kohlenstoffketten, und erzeugen freie Energie, welche sich in Wärme und mechanische Leistung umsetzt.

Die Bezeichnung Desmolasen soll eine eindeutigere Begriffsbestimmung für die Gruppe der Oxydo-Redukasen geben, in welche jetzt auch (nach Oppenheimer) solche Gruppen eingereiht werden, welche früher als selbstständige angesehen wurden, es neueren Untersuchungen zufolge aber nicht mehr sind, wie z. B. Redukasen und Oxydasen, denn Oxydation (Dehydrierung) und Reduktion (Hydrierung) sind keine selbständigen enzymatischen Prozesse, sondern unlösbar miteinander verbundene Vorgänge. Den wichtigsten Teil der Gruppe der Oxydo-Redukasen bildet der Zymasekomplex mit Ausnahme der Karboxylase.

Auch an der früher gemachten Unterscheidung zwischen echten und indirekten Oxydasen hält man nicht mehr auf Grund der Auffassung fest, daß nicht nur freier Sauerstoff, sondern auch, namentlich in Form von Wasser, gebundener Sauerstoff als Überträger wirkt, während der in Freiheit gesetzte Wasserstoff an einen Akzeptor übergeht.

Bei der biologischen Oxydation wirkt (Bach) eine direkte Aktivierung von Sauerstoff, welcher an ungesättigte Komplexe organischer Körper (Oxygenasen) spontan übertragen wird. Diese Übertragung führt zur Bildung von Peroxyden, welche dann wieder unter der Wirkung von Peroxydasen zerlegt werden, wobei sie aktiven Sauerstoff an andere Substrate abgeben, auch an solche, welche an sich durch Sauerstoff nicht angreifbar sind.

Die Oxygenasen (Bach) können als Fermente angesehen werden, welche ebenso wie das echte Enzym Peroxydase katalytische Wirkung ausüben. Die aus ihnen primär entstehenden Peroxyde besitzen

indes nur eine schwache Wirkung, die sich aber erhöht, wenn eine Peroxydasewirkung hinzutritt.

Den Begriff der Oxydasen, welcher allgemein für diejenige Enzymgruppe galt, welche überhaupt den Eintritt von Sauerstoff in die Moleküle herbeiführte, hat man stark eingeengt, und bezeichnet nur noch diejenigen Enzyme damit, welche oxydierend auf die Phenole wirken (Phenolasen). Er umfaßt das gleichzeitige Nebeneinanderbestehen von Oxygenasen und Peroxydasen.

Als Peroxydasen werden Enzyme angesehen, welche mit Hilfe von Peroxyden solche Stoffe oxydieren, welche gegen Peroxyde an sich widerstandsfähig sind.

Damit steht auch die neueste Auffassung von Willstätter über Peroxydasen in Einklang, welche dahin geht, daß sie sich mit H_2O_2 verbinden, und damit das Oxydationspotential des Sauerstoffs zum zweitenmal erhöhen.

Die Peroxyde sind somit Katalysatoren der Autoxydation (der langsamen Oxydation), für welche nicht Verbrennungstemperatur erforderlich, sondern gewöhnliche Temperatur ausreichend ist.

Die Autoxydation kann auf verschiedene Art vor sich gehen. Einmal in der Weise, daß ein leicht oxydierbarer Stoff (Autoxydator bzw. Induktor) molekularen Sauerstoff aufnimmt, und Peroxyd bildet. Dieses überträgt die Hälfte des Sauerstoffs an einen zweiten, an sich schwer oxydierbaren Körper (Akzeptor). Eine Regenerierung des Autoxydators findet nicht mehr statt. Die Reaktion kommt zum Stillstand. Diese Art der Autoxydation stellt eine induzierte bzw. gekoppelte Reaktion dar.

Der andere Weg führt vom Peroxyd zur Abgabe des gesammten Sauerstoffs. Der Autoxydator wird wieder völlig regeneriert und die Reaktion läuft weiter, indem sich wieder Peroxyd bildet, der wiederum den gesamten Sauerstoff überträgt usf.

Die Aktivierung des Sauerstoffs und Bildung von Peroxyden stellt auch die Grundlage der Warburgschen Theorie dar. Sie verlangt indes als notwendige Unterlage das Vorhandensein von Eisen in bestimmten Komplexformen, so daß eine Überführung in eine höhere Eisenoxydationsstufe durch Aufnahme von Sauerstoff stattfinden kann. Diese gibt den Sauerstoff dann wieder unter der Wirkung der Peroxydase an andere Substrate weiter, und tritt damit wieder in die niedrige Oxydationsstufe zurück. Der molekulare Sauerstoff tritt also nicht direkt mit der organischen Substanz in Berührung, sondern nur mit dem Eisen. Bei biologischen Oxydationsvorgängen muß außerdem die Möglichkeit gegeben sein, daß adsorptionsfähige Stoffe vorhanden sind, welche den Sauerstoff auf ihre Oberfläche aufnehmen, und ihn gewissermaßen in ein höheres Oxydationspotential (Peroxyd) überführen. Die Eisensysteme Warburgs sind als biologische Katalysatoren d. h. Fermente aufzufassen,

und als Hauptbestandteil der Oxygenasen Bachs anzusehen. Sie lassen sich auch durch H_2O_2 ersetzen.

Die Optimalwirkung der Peroxyde [1]) hängt von der Art des Substrates ab, auf welches sie einwirken. Sie liegt z. B. bei O-Kresol zwischen ph 3,5—5,0; beim Guajakol zwischen ph 4,5—6,5; beim Pyrogallol oberhalb ph 7,0.

Vorbehandlung mit H_2O_2 führt zu einer teilweisen Hemmung, welche bei Anwendung von viel Hydroperoxyd, durch die Einwirkung des entstandenen Oxydationsproduktes, allmählich völlige Unwirksamkeit erzeugt (z. B. Bildung von Purpurogallin aus Pyrogallol [2])).

Peroxydase ist im Pflanzenreich viel verbreitet. Sie findet sich u. a. in den Körnerfrüchten, auch im Malz, und zwar sowohl im Keimling wie im Endosperm, und in der Hefe. Das Vorkommen in dieser ist umstritten. Für die Darstellung wird vorteilhaft Meerrettichwurzel benutzt. Eine ihrer wesentlichen Wirkungen beruht in der Einwirkung auf Phenole, welche durch Überführung in Oxydationsprodukte Farbkörper erzeugen.

Sie übersteht Kochtemperaturen und wird erst bei 160° C nach halbstündiger Erhitzung vernichtet.

Im Unterschied zu der Oxydationstheorie, nach der freier Sauerstoff auf den zu oxydierenden Körper übergeht, gründet sich die andere Theorie auf der Annahme, daß eine Oxydation nur erst durch Spaltung des Wassers zustande kommt.

Dieses wird in Wasserstoff einerseits, und OH andererseits zerlegt. Durch den Wasserstoff erfolgt dann eine Reduktion, durch den Sauerstoff eine Oxydation und OH geht an das Substrat, der Wasserstoff wird durch den freien Sauerstoff zu H_2O_2 oxydiert (Bach). Ist freier Sauerstoff nicht vorhanden, geht der Wasserstoff an andere Akzeptoren, wie es bei der Oxydo-Reduktion der Fall ist.

Die Auffassung Wielands deutet die Reaktion in der Weise, daß das Wasser erst an das Substrat gebunden wird, und dann das Hydrat erst, unter Abgabe von Wasserstoff an einen Akzeptor, zur Aufspaltung gelangt.

Der Zutritt von freiem Sauerstoff löst dann wieder den Wasserstoff unter Bildung von Wasser vom Akzeptor los. Der Sauerstoff des Wassers ist es, welcher die eigentliche Oxydation des zu oxydierenden Stoffes herbeiführt, wodurch Wasser wieder zurückgebildet wird.

II. Katalysatoren.

Unentbehrlich dabei ist die Mitwirkung von Katalysatoren. Als solche gelten die Fermente, und gewisse chemische Körper, wie die Hähn [3]) schen Phosphatgemische bei ph 7,1, sodann auch Platin

[1]) Zeitschrift f. physiol. Chemie 1927, 164, 52.
[2]) Zeitschrift f. physiol. Chemie 1927, 169, 177.
[3]) Hähn und Pülz, Wochenschrift f. Brauerei 1925, S. 115.

oder Palladium in kolloider Form. Nach Hähn kann eine dem Ko-Enzym der Hefe bis zu einem gewissen Grade nahekommende Wirkung durch ein Gemisch von Alkalisalzen der α-Ketosäuren mit Phosphaten oder auch durch ein Gemisch von dem Kaliumsalz der Brenztraubensäure mit Phosphaten bzw. einem Gemisch von Azetaldehyd und Kaliumphosphat erreicht werden. Die Enzymwirkung bei der Oxydoreduktion läßt sich durch ein Gemisch von Glykokoll mit primärem und sekundärem Alkaliphosphat und mit Zusatz von Aldehyd und Methylenblau als Oxydationsindikator nachbilden. Von Bedeutung ist dabei die Reaktionstemperatur, welche bei 70° C optimal wirkt. Die in wenigen Minuten hierbei eingetretene Entfärbung des Methylenblaus geht bei der Abkühlung, und besonders beim Schütteln unter dem Zutritt der Luft wieder in Blaufärbung zurück. Erneute Erwärmung ruft sie wieder hervor. Das wiederholt sich, bis der Aldehyd aufgezehrt ist. Erneuter Zusatz desselben ruft den Farbeintritt dann wieder hervor. Die Reduktionswirkungen auf Methylenblau sind indes nur schwach. Statt der Phosphate lassen sich auch Arsenate, und statt des Glykokolls einige andere Aminosäuren, namentlich das natürlich vorkommende d-Alanin verwenden. Eine Beschleunigung der Reaktion vermögen gewisse Aktivatoren (Äthylalkohol, Lezithin) hervorzurufen.

Bach nimmt als biologische Katalysatoren für die Oxydation die Oxygenasen und Peroxydasen, für die Reduktion die Perhydridasen, entsprechend den chemischen Katalysatoren: Peroxyde, Metallsalze und Metalle an.

Bach nimmt auch an, daß die Peroxydasen dieselbe Wirkung auf die Oxygenasen bzw. Peroxyde ausüben, wie die Metallsalze auf die Peroxyde.

Den oxydatischen und peroxydatischen Wirkungen ähnlich verhalten sich gewisse anorganische wie organische Schwermetallsysteme. Nach Bertrand sind die Fermente selbst solche organischen Metallsysteme, und zwar von Mangansalzen, was indes nach Warburg nicht zutrifft, da Mangan in biologischen Objekten nicht immer vorhanden ist, aber auch an sich, sofern es sich vorfindet, nur schwache Wirkung ausübt. Eisen ist es vielmehr in bestimmten organischen, aber noch nicht genau erforschten Verbindungen, an welches die peroxydatischen Wirkungen gebunden sind. Die chemische Natur solcher Eisenkomplexe ist nur bei Hämoglobin und Cytochrom bekannt. Daß nur Eisen als Vermittler in Frage kommen kann, zeigt Warburg durch den Nachweis der Unentbehrlichkeit des Eisens für die Zellatmung als Sauerstoffüberträger und der spezifischen Reaktion mit Blausäure, außer der es keinen Hemmungsstoff weiter für die Eisenkatalyse gibt, und welche in kleinsten Mengen die Oxydation durch Bildung von einer lockeren Verbindung mit Eisen hemmt, während Entfernung der Blausäure die Hemmung wieder beseitigt.

Für die biologische Oxydation von Zucker und Fettsäuren durch die Eisenkomplexe ist zuvor deren Umwandlung durch Kondensation usw. erforderlich. Aminosäuren werden indes unmittelbar durch Eisen und Stickstoff enthaltende Häminkohle, und gesättigte Fettsäuren wie z. B. die Linolensäure durch Eisencystein angegriffen, was kennzeichnend für die Spezifität der Wirkungen ist, welche auch in der Reaktion von Eisenfruktosephosphat auf Fruktose zum Ausdruck kommt.

Der Warburgschen Eisentheorie wird aber eine allgemeine Geltung für die biologische Oxydation (Oxydation in der lebenden Zelle) nicht zuerkannt, da sie wegen der Beschränkung auf die Reaktion mit Sauerstoff allein, auf die Reaktionen mit H_2O_2, die Peroxydasen und die oxydierenden Vorgänge bei der Gärung, welche sämtlich ohne Eisenvermittlung verlaufen, keine Anwendung findet. Die Bierhefe enthält nur sehr geringe Mengen an Eisensystemen (Oxydasen), während sie andererseits sehr reich an Dehydrasen ist. Nur 1% des Zuckers wird oxydiert, aber 99% anoxybiontisch gespalten.

Mit der Eisentheorie steht namentlich die Wielandsche Anschauung in Widerspruch. Dieser geht davon aus, daß, im Gegensatz zu Warburg, demzufolge die Bildung von H_2O_2 nicht auftreten darf, H_2O_2 bei der Zellatmung als Zwischenprodukt entstehen muß, und daß die Hemmungswirkung sich nicht auf die Katalyse des Eisens, sondern auf die Aufspaltung von H_2O_2 in Wasser und molekularen Sauerstoff erstreckt. Die Atmung wird dadurch unterbunden, daß H_2O_2 als Zellgift wirkt, und daß es erst durch Katalase gespalten werden muß, ehe die Dehydrasen wirken können, d. h. eine Atmung vor sich gehen soll, da die Dehydrasen der Zelle auf H_2O_2 nicht als Akzeptor eingestellt sind.

Nach Wieland kommt es bei Oxydations- und Oxydo-Reduktionsvorgängen auch gar nicht auf den Sauerstoff, sondern auf den Wasserstoff, und zwar den Wasserstoff in gebundener Form als Angelpunkt der Reaktion an. Der Wasserstoff wird durch spezifische Katalysatoren (Dehydrasen) einem Körper, welcher damit zu einer ungesättigten Verbindung dehydriert wird, entzogen, und von einem Akzeptor aufgenommen. Die Reaktion verläuft dabei in der Weise, daß nicht nur der Wasserstoff an den Katalysator adsorbiert wird, sondern gleichzeitig auch der Akzeptor, daß an diesen dann die Übertragung des Wasserstoffs stattfindet, und darauf das hydrierte Produkt abgestoßen wird. Zwischen Oxydation und Oxydo-Reduktion besteht nur insofern ein Unterschied, als der Akzeptor für Wasserstoff ein anderer ist. Als Akzeptoren können molekularer Sauerstoff, Peroxyde, Persulfide, Nitrokörper, Aldehyde, Chinone, Methylenblau u. a. auftreten. Stets wirkt aktiver Wasserstoff. Auch die Entstehung von H_2O_2 ist auf die Hydrierung von O_2 gemäß der Reaktion $RH_2 + O_2 = R + H_2O_2$ zurückzuführen. Durch Katalase kann dann H_2O_2 in Wasser und molekularen Sauerstoff wieder gespalten werden.

Treten z. B. als Akzeptoren Aldehyde auf, so handelt es sich um eine Oxydo-Reduktion, tritt freier Sauerstoff als Akzeptor auf, kommt es zu einer Oxydation. Mit dieser Auffassung, daß Luftsauerstoff schon ausreichend ist, um den labil angelagerten Wasserstoff loszulösen, und vollständige Oxydation durchzuführen, steht Wieland indes im Gegensatz zu der anderer Forscher, wonach nicht dem freien, sondern dem aktivierten Sauerstoff die dehydrierende Fähigkeit zuzuschreiben ist, und dieser in genügender Menge vorhanden sein muß, damit vollständige Oxydation entsteht, andernfalls bei nicht ausreichenden Mengen Oxydo-Reduktion eintritt.

Die schwefelhaltigen Systeme werden ebenfalls den biologischen Katalysatoren zugeschrieben. Sie gelten aber nur als Hilfskatalysatoren. Ihre Eigenart besteht darin, daß sie sowohl oxydieren wie reduzieren, je nach dem die Natur des schwefelhaltigen Komplexes ist. Oxydations- bzw. Reduktionsfähigkeit erlangen sie indes erst, wenn sie zuvor selbst oxydiert (dehydriert) oder reduziert (hydriert) sind. Die Systeme benötigen zur eigenen Dehydrierung an der Luft nur des komplexen Eisens, nicht aber noch eines besonderen Katalysators. Der Wasserstoff ist locker genug gebunden, um von selbst an aktiven Sauerstoff, bzw. andere Akzeptoren (H_2O_2, Eisenperoxyd) spontan überzugehen. Zur Dehydrierung (Oxydation) von anderen Stoffen benötigen sie indes eines dehydrierenden Fermentes (Dehydrasen). Als solche schwefelhaltigen Systeme sind Zystein, Thioglykollsäure, Glutathion bekannt. Letzteres ist u. a. auch aus Hefen rein gewonnen worden. Es ist in der Zelle als Zysteinpeptid vorhanden.

Bei den Rohstoffen und in den verschiedenen Stadien der Malz- und Bierbereitung können sich unter gewissen Umständen, welche in ihrem Zusammenhang teils einigermaßen sicher erkannt, teils noch nicht bestimmt sind, Erscheinungen bemerkbar machen, welche in dem Auftreten von Verfärbungen, insbesondere von braunen oder roten Verfärbungen bestehen.

Bekannt ist die Bräunung des Hopfens durch Windschlag (Stangenröte), im Frischhaufen bei ungenügender Trocknung und Lüftung (Bodenröte), und bei der Alterung.

Vereinzelt kommt es auch vor, daß sich Gerstenkörner in dieser Weise zufärben, ohne daß die Wirkung von farbstofferzeugenden Mikroorganismen herstammt. Die Zufärbung tritt wesentlich deutlicher in die Erscheinung, wenn die betreffenden Körner einige Zeit geweicht sind. Als Sitz des Farbstoffs wurde die untere der beiden Samenhäute, die Testa, erkannt. Hier ist bekanntlich der Sitz von Gerbstoffen. Beobachtet wurde diese Rotfärbung namentlich an Körnern, welche nicht keimfähig waren.

Dieselben Verfärbungen, vielfach aber in stärkerem Maße, verbunden mit Verfärbungen bis zur braunroten Tönung, beobachtet man

beim Darren von Weizenmalz, und zwar besonders dann, wenn das Malz nicht schnell bei niedrigen Temperaturen unter starker Luftzuführung getrocknet, sondern bei höheren Temperaturen mit relativ viel Wasser gehalten wird. In großem Prozentsatz können dann Körner mit solchen Verfärbungen auftreten.

Ganz auffällig kann der Farbumschlag an Vorderwürze beobachtet werden, wenn man sie unter Wahrung der Sterilität einige Zeit stehen läßt. Bis in das tief Blutrote vermag sich die Würze zu verfärben. Auch die Zufärbung bei langdauerndem Vormaischen bei niedrigen Temperaturen (unter 50° C) und das Rotwerden von Berliner Weißbier, welches eintreten kann, wenn die Hefe die Würze nicht schnell genug in Gärung versetzt, ist jedenfalls der Einwirkung dieser Oxydasen auf Phenole zuzuschreiben, nicht minder die Rotfärbung von Hopfenabkochungen.

Das Zufärben von Würzen beim Sterilisieren und von Bieren beim Pasteurisieren, aber auch von nichtpasteurisierten Bieren, welche längere Zeit der Luft ausgesetzt werden, aber doch so biologisch rein sind, daß sie nicht in der Zeit einer offensichtlichen Infektion durch Hefe und Bakterien anheimfallen, beruht jedenfalls auch auf solchen oxydatischen Vorgängen. Als die hierbei in Frage kommenden Zellstoffe sind Chromogene anzusehen, welche durch die Wirkung der Oxydasen in Farbkörper (Phenolderivate-Chinone), Gerbstoffe (Phlobaphen) u. a. umgewandelt werden.

Ähnlich den Thiosystemen wirken Phosphatide mit ungesättigten Fettsäuren, wie Lezithine und Chromogene (Atmungspigmente Palladins). Als letztere kommen wahrscheinlich Di-Phenole in Betracht, welche sich durch große Sauerstoffempfindlichkeit auszeichnen. Durch Abgabe von Wasserstoff an aktiven Sauerstoff werden sie dehydriert und bilden Chinone, welche starke Wasserstoffakzeptoren sind, und den aufgenommenen Wasserstoff von neuem an aktiven Sauerstoff abgeben, dabei aber selbst unverändert bleiben. Sie spielen dabei die Rolle sekundärer Katalysatoren.

Bei der Zellatmung spielen die Pigmente insofern eine entscheidende Rolle, als sie gleichfalls die Weiterleitung des Wasserstoffs übernehmen, welcher während des ersten, der Atmung voraufgehenden anaeroben Stadiums bei der Dehydrierung der Zwischenstoffe frei wird.

III. Zellatmung.

Die Vorgänge der Atmung und Gärung sind als Abschnitte eines und desselben Lebensvorganges anzusehen und nicht voneinander zu trennen. Von den Umständen hängt es ab, welcher der beiden Abschnitte entsteht. Stets geht ein anoxybiontischer Stoffwechsel voraus. Zuerst wird der Zucker anoxybiontisch gespalten, bis solche Zwischenstufen entstehen, welche durch den Sauerstoff ange-

griffen werden können. Dabei ist das Verhältnis zwischen anoxybiontisch gespaltenem und oxybiontisch verbranntem Zucker derart, daß weniger oxybiontisch verbrannt als anoxybiontisch gespalten, und daß ein Teil wieder zu Zucker oder Polysacchariden aufgebaut wird. Anoxybiontisch verläuft der Abbau vor allem bis zum Azetaldehyd. Bei der Gärung wird dieser zu Alkohol hydriert. Ist Sauerstoff vorhanden, so greift dieser ein und bildet Wasser. Die Bildung von Kohlensäure erfolgt nur auf katalytischem Wege und zwar durch die Karboxylase, nicht aber auf oxydativem Wege aus Kohlenstoffgerüsten, selbst nicht bei endgültigen Oxydationen.

Sind Atmung und Gärung zwar nicht voneinander zu trennen, so können unter Zellatmung speziell im Unterschied zur Gärung alle noch in der unter der Wirkung von Desmolasen und Oxydasen in der Zelle sich vollziehenden enzymatischen Vorgänge aufgefaßt werden, bei welchen im oxybiontischen Abbau Sauerstoffaufnahme und Kohlensäurebildung in einem direkten Verhältnis stehen, das RQ[1]) gleich bzw. annähernd 1 ist. Dabei sind aber diejenigen Abbauvorgänge, welche vom Leben der Zelle abhängen, auszuschalten. Das unversehrte Organ atmet stärker als das beschädigte, und je weiter die Zerstörung der Struktur des Gewebes bzw. der einzelnen Zelle, wie z. B. der Hefe getrieben wird, um so mehr nimmt die Atmung ab.

Als die dem Abbau unterliegenden Stoffe kommen vor allem die ersten Zuckerabbaustoffe (Methylglyoxal) und (Azetaldehyd), Aldehyde überhaupt, dann Bernsteinsäure, Zitronensäure, Weinsteinsäure und Aminosäuren in Frage. Sie (Donatoren) geben unter der Wirkung dehydrierender Fermente (Dehydrasen) Wasserstoff an geeignete Stoffe (Akzeptoren) ab, welche in zellreichere und zellfremdere unterschieden werden. Zu den zellreicheren Akzeptoren zählen die Thiosysteme, Polyphenole, Nitrate und gewisse Hilfssysteme, welche man auch als Ko-Fermente bezeichnet hat; zu den zellfremderen gewisse chinoide Farbstoffe, besonders Methylenblau, das zum Nachweis der Atmung am geeignetsten ist, da es sehr leicht Wasserstoff aufnimmt, und dadurch farblos wird. Trockenhefe, welcher durch Auswaschen die Donatoren (Glykogen usw.), nicht aber die Dehydrasen und Oxydasen, entzogen sind, und die Fähigkeit zur Atmung und zur Entfärbung des Methylenblaus genommen ist, beginnt wieder auf Zusatz von Denatoren, z. B. auch von Milchsäure, zu atmen und sich zu entfärben.

Auch bei lebender Hefe kann die Atmung durch Donatoren (wie Methylglyoxal) gefördert werden.

Wird Azetonhefe, welche durch die Azetonbehandlung abgetötet

---

[1]) RQ bedeutet den respiratorischen Quotienten, d. h. das Verhältnis CO_2 zu O_2 ist gleich 1 gemäß der Formel: $C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 = 6\,H_2O + 6\,CO_2$.

ist, aber noch Atmung zeigt, mit Wasser gewaschen, so verliert sie das Atmungsvermögen, weil ihr die Atmungskörper (Meyerhof) entzogen sind; erhält es aber wieder, sobald Wasserextrakt von Azetonhefe zugesetzt wird. Auch tote Samen erfahren durch Wasserextrakte aus Samen Atmungsförderung bzw. Neubelebung der Atmung, sofern sie schon erloschen war. Die Atmungskörper sind in allen tierischen und pflanzlichen Zellen (keimender Samen, Hefe) vorhanden. Sie fördern usw., anregen nicht allein die Atmung ausgewaschener Hefe, bzw. ausgewaschener Gewebe und Muskeln, sondern auch die Gärung extraktreicher Hefe. Dabei vermögen sowohl die Atmungskörper der Hefe auf die Atmung der Muskeln, gleich wie umgekehrt die Atmungskörper der tierischen Zelle auf die Atmung der Hefe anregend zu wirken.

Was unter Atmungskörpern zu verstehen ist, bedarf noch der Aufklärung. Man weiß nur, daß sie hoch beständig und Ko-Fermenten in ihrer Wirkung gleich sind, da Hexosephosphat etwa dieselbe Atmungsanregung ausübt, was auch für Arsenate gilt, welche gleich den Phosphaten auch beschleunigend auf die alkoholische Gärung wirken.

Hemmend wirken dagegen die eigentlichen Narkotika, wobei die Hemmung stärker ist, wenn die Einwirkung auf strukturunverletzte Zellen erfolgt, als bei Einwirkung auf Preßsäfte (Hefe), was auf Oberflächenkondensationen beruht, indem sich die Narkotika auf den Oberflächen der Gewebestruktur (innerhalb der Zelle) anreichern, andere Fermente und Donatoren verdrängen und die Eisenkatalyse damit verhindern. Ein spezifischer Hemmungskörper ist Blausäure, deren Wirkung aber wieder durch gleichzeitige Einwirkung von einem indifferenten Narkotikum verhindert werden kann.

Kapitel XI.

Fermente (Enzyme) und ihre Einteilung.

I. Entwicklung des Fermentbegriffs.

Lange dauerte es, ehe man feststellte, daß Alkohol nur bei der Gärung von Zucker entsteht und der Begriff der Gärung (Fermentation) enger bestimmt werden konnte. Bald lernte man dann aber geistige Gärung von fauliger und saurer Gärung zu unterscheiden. In dem Gärungsvorgang sah man die Wirkung eines Ferments, einer inneren Bewegung der Moleküle und ihrer Fortpflanzung auf andere, bisher noch unbewegliche, welche damit, gleich den ersteren, zum Zerfall gelangen.

Auf Lavoisiers Feststellung, daß der Zuckerzerfall ein chemischer Prozeß ist, bei welchem das Zuckermolekül in Alkohol und Kohlensäure gespalten wird, folgte über Berzelius und Mitscherlich, welche an dem Gärungsvorgang katalytische Wirkung sehen wollten, die Aufstellung der Zersetzungstheorie Liebigs. Sie basiert ebenfalls auf der Annahme der Molekülerschütterung und des dadurch hervorgerufenen Zerfalls der Moleküle. Die Ursache für die Erschütterung sieht Liebig in der chemischen Zersetzung der Fermentsubstanzen, als welche Eiweißkörper und auch die Hefe betrachtet werden. Demgegenüber vertritt Nägeli, wie vorher schon u. a. Berzelius und Mitscherlich die Auffassung, daß die Zersetzung auf katalytische Wirkung zurückzuführen sei.

In stärksten Gegensatz zu Liebig tritt aber Pasteur, welcher die Gärung durch Hefe als ein Leben der Hefe ohne Sauerstoff betrachtet, und sie gleich weiteren anderen Gärungen in direkten, unmittelbaren Zusammenhang mit der Lebenstätigkeit der Mikroorganismen bringt. Auch Nägeli bekannte sich zu dieser vitalistischen Auffassung.

Die Gärungserscheinungen wurden als Wirkungen „geformter" Fermente aufgefaßt, von denen die der ungeformten Fermente, der Enzyme, welche ohne Berührung mit lebenden Zellen arbeiten, zu unterscheiden sind. Diese Unterscheidung zwischen Fermenten und Enzymen verliert aber ihre Berechtigung, als es E. Buchner gelang, die Zymase von der Hefezelle zu trennen und die Identität zwischen geformtem Ferment und Enzym zu beweisen. Ferment und Enzym gelten seitdem als gleichbedeutend.

Unter dem Begriff Fermente ist gemäß der historischen Entwicklung stets etwas organisches zu verstehen, welches mit dem Leben zusammenhängt. Sie sind nicht gleichbedeutend mit Lebensvorgängen an sich, welche Äußerungen des Stoffwechsels sind, bzw. synthetische Aufbauvorgänge infolge äußerer Einwirkungen, oder äußerer Energiezuführungen.

II. Einteilung der Fermente.

Die Fermente werden in 2 große Gruppen eingeteilt:

Hydrolasen und Desmolasen.

1. Die Wirkung der Hydrolasen (nach Oppenheimer so benannt), besteht in der Aufspaltung von hochmolekularen Stoffen in einfachere Spaltstücke. Sie umfassen sämtliche Verdauungsfermente, und einen großen Teil der Stoffwechselfermente. Sie können aber auch in entgegengesetzter Richtung aufbauend verlaufen. Zu dieser Gruppe zählen:

Die Esterasen, deren Hauptvertreter die Lipasen sind. Sie spalten die Säureester in Alkohol und Säuren auf. Zu den Esterasen gehören auch Phytasen, Sulfatasen, Amylo- und Zymophosphatasen.

Die Karbohydrasen, zu welchen die Saccharasen, Maltasen, Zellobiasen, Laktasen, die Teilfermente des Emulsins, sodann die Polyasen (Amylasen, Inulinasen, Zellulasen, Hemizellulasen, Pektinasen), und Nukleasen gehören.

Die Amidasen, welche die Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen lösen, und die Amide zu Ammoniak aufspalten.

Die Peptidasen, welche die Polypeptide zu freien Aminosäuren abbauen.

Die Proteasen, welche die ursprünglichen Proteine bzw. den eigentlichen Eiweißkern angreifen (Tryptasen, Pepsinasen, Gewebsproteasen, Labferment).

2. Die Desmolasen führen die Spaltung der Stoffe bis zu den letzten Spaltstücken durch, wobei die Aufspaltung verschiedene Zerfallsstufen durchläuft. Sie sind charakteristische, zellgebundene Fermente, zugleich auch Stoffwechselfermente, welche indes auf die Verdauung ohne Einfluß sind. Sie umfassen die Gärungsfermente:

Zymase, in der die Einzelgruppen Hexasen, Phosphatasen, Aldehydrasen, Mutasen, Karboxylasen, Oxydoredukasen zusammengefaßt sind. Die Phosphatasen sind allerdings eigentlich der Gruppe der Esterasen zuzuzählen.

Oxydasen und Peroxydasen.

Katalasen.

III. Chemische Natur und Eigenschaften.

Die Eigenschaften der Fermente lassen sich insofern kennzeichnen, als sie katalytische Wirkungen ausüben, die Eigenarten von amphoteren Elektrolyten und Kolloiden besitzen, und von lebenden Zellen erzeugt werden.

Als Katalysatoren sind sie imstande, chemische Reaktionen in ihrer Geschwindigkeit zu verändern. Die beschleunigte Reaktion gilt als positive, die verlangsamte als negative Katalyse. Das Wesen des katalytischen Vorganges liegt darin, daß der Katalysator mit dem Substrat eine Verbindung eingeht, welche leichter zerfällt, als das Substrat allein, wobei der Katalysator wieder frei wird. Vielfach erleidet indes dabei der Katalysator durch Bindung an Abbaustufen eine Fesselung, und wird dadurch in seiner Affinität zum Substrat behindert. In den günstigsten Fällen treten solche Bindungen zwischen Katalysatoren und Zwischenprodukten nicht auf, und der Katalysator erleidet keine Veränderung und keine Schwächung, wie es z. B. bei der Saccharase der Fall ist. Bedingung für den katalytischen Vorgang ist allerdings, daß die Katalysatoren nicht über bestimmte Temperaturen hinaus erhitzt werden, da sie wegen ihrer biologischen Abstammung stark hitzeempfindlich sind. Sie wirken auch als solche auswählend (spezifisch), indem sie nur bestimmte, strukturell und stereochemisch passende Substrate angreifen, und dabei jedenfalls labile Verbindungen mit ihnen bilden, womit sie sich von Katalysatoren der Säuren, Metalle und Matelloxyde unterscheiden. Die Katalyse umfaßt sowohl den Abbau wie den Aufbau.

Die Spezifität der Wirkung setzt voraus, daß die Fermente ebenfalls eine entsprechend passende Konstitution besitzen, welche dem Substrat verwandt, bzw. zu ihm passend ist. So wird z. B. α-Methylglykosid durch die Maltase der Hefe, nicht aber durch die tierische Maltase gespalten (Artverschiedenheit der Katalysatoren). Durch Hefe vergärbar sind nur die d-Formen der Glukose, Mannose, Galaktose und Fruktose, sowie die auf ihnen sich aufbauenden Glykoside, und somit alle natürlichen Di-Saccharide. Genauer betrachtet sind es wieder nicht die stabilen Formen der Hexosen, sondern die labilen, die alloidomorphen (a-m) Formen. Die künstlichen Glykoside, die aus β-Glykose stammen, werden dagegen nicht von Hefen angegriffen (stereochemische Spezifität). Lebendes Protoplasma wird leicht von Pepsin, aber nur sehr schwer von Trypsin bzw. Tryptase angegriffen (ebenfalls stereochemische Spezifität). Tryptase, welche wohl in nicht aktiviertem Zustand Pepton angreift, wird aber auch gegen genuines Eiweiß wirksam, wenn es durch Kinase (Enterokinase) aktiviert ist.

In welcher Weise die Verbindung zwischen Fermenten und Substraten sich vollzieht, wird verschieden gedeutet. Die eine Auffassung

geht dahin, daß das Substrat an der Oberfläche der Fermentteilchen in enge Berührung mit Wasser gebracht wird, und damit an diesen Stellen eine chemische Reaktion zustandekommt. Nach der anderen Auffassung (Abderhalden und Fodor) tritt eine allgemeine Adsorption des Substrates an die Fermente ein, welche unabhängig von der Verteilung von Ferment und Substrat den Zerfall veranlaßt.

Die Bindung zwischen Ferment und Substrat ist hauptsächlich eine elektrochemische, welche entweder, wie namentlich bei den Karbohydrasen, durch die elektrochemische Natur des Ferments oder, wie bei Proteasen, durch die des Substrates bestimmt wird.

Über die chemische Natur der Fermente weiß man noch nichts. Willstätter und Euler konnten wohl nachweisen, daß reinste Fermentpräparate weder zu der Gruppe der Proteine noch der Kohlehydrate gehören. Ihren Auffassungen zufolge bestehen die Fermente aus einem kolloidalen Träger und einer chemisch-aktiven Substanz verschiedener Art und sind elektrolytisch amphoter dissoziert.

Die Fermentwirkungen sind in hohem Maße von der Temperatur abhängig. Bei 0° C sind sie sehr gering, erreichen zwischen 25 und 45° C ihr Optimum, werden bei weiterer Erhöhung geschwächt, und schließlich im Temperaturgebiet von 70—80° C sehr stark, bzw. vollständig inaktiv. Liegen die Fermente indes nicht in wäßriger Lösung, sondern in trocknem Zustand vor, so sind sie wesentlich hitzebeständiger, und vertragen meist Temperaturen über 100° C.

In erster Linie und zum allergrößten Teil hängen die Wirkungen aber von der Wasserstoffionenkonzentration des Lösungsmittels ab, da diese den entscheidenden Einfluß auf die Dissoziation der Fermente, des Substrats und auf Mitwirkung der Begleitstoffe hat. Der Einfluß der Neutralsalze ist verschieden, und wirkt teils fördernd, teils schädigend. Amylase z. B. ist nur bei Gegenwart von Neutralsalzen wirksam. Von besonders günstigem Einfluß sind Natriumchlorid und -jodid. Auch Maltase erfährt durch Natriumchlorid stark fördernde Wirkung; Kalksalze wirken stark fördernd auf Tryptase, Peptidase und Lipase; Phosphate auf die Gärung.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der fermentativen Wirkung ist aber auch von der Konzentration des Substrates abhängig, und der Konzentration der entstehenden Fermentsubstrat-Verbindung proportional.

Den Wirkungsgrad in Abhängigkeit vom Logarithmus der reziproken Substratkonzentration drückt man mit p.s. aus; analog dem vom Logarithmus der reziproken Wasserstoffionenkonzentration abhängigen ph-Wert.

Die Wirkungen der Fermente stehen schließlich und vor allem auch zu ihren eigenen Mengen in Beziehung. Proportional sind diese namentlich bei den meisten Karbohydrasen, sofern gleiche äußere Um-

stände vorliegen. Das betrifft die Konzentration des Substrates und der Wasserstoffionen.

Die Konzentration der Fermente (Enzyme) bezeichnet man als Enzymwerte. Diese geben an, welche Zahl von Enzymeinheiten in 1 g Substanz enthalten sind, wobei als Einheit eine in einer bestimmten Zeit umgesetzte bestimmte Substratmenge gilt.

Als Maße für den Reinheitsgrad hat man den Zeit- oder Minutenwert, als Maße für die Ausbeute das Mengezeitprodukt und den Mengezeitquotienten eingeführt.

Was die Meßwerte für Saccharase z. B. anbetrifft, so wird der Minuten- oder Zeitwert durch die Zeit in Minuten gemessen, welche 0,5 g getrocknete Hefe, oder der dieser Menge entsprechende Auszug, oder 0,05 g Präparat brauchen, um bei 15,5° C 4 g Rohrzucker in 25 ccm Lösung, die 1% NaH_2PO_4 enthält, zu 75,75% zu spalten, oder soweit zu spalten, daß nach Aufhebung der Mutarotation die Drehung für D = 0 ist.

MZP-Menge-Zeit-Produkt ist die Zeit, die zur Inversion des Rohrzuckers bis zu 75,75% erforderlich wäre, wenn die gesamte Enzymmenge unter den angegebenen Bedingungen auf 4 g Rohrzucker in 25 ccm einwirken würde.

MZQ-Menge-Zeit-Quotient ist der Quotient des in Form von Hefe-Extrakt oder Präparat abgemessenen Materials und einer durch den Minutenwert gemessenen Wirkungszeit.

Beispiel:

Enzym-material	Menge	Nulldrehungs-zeiten, Minuten	Zeitwert b. a. Hefe	MZP	MZQ
Brauereihefe 20% Trs.	9,0 kg	164,5 f. 0,5 g Hefe	329	0,00912 [1])	109,8 [2])

Bezüglich der Meßwerte für Maltase wird als Maltaseeinheit (M-[e]) (scheinbar) die Enzymmenge in 1 g Trs. vom Zeitwert 1 bezeichnet, d. h. die Enzymmenge, welche 2,5 g Maltosehydrat in 50 ccm Lösung bei ph 6,8 und bei 30° C zu 50% in einer Minute spaltet.

Maltasewert (M-[W]) ist das tausendfache des reziproken, der enzymatischen Konzentration direkt proportionalen, Maltasezeitwertes, also die Anzahl von Einheiten in 1 kg Trs.

Sind vielfach die Anionen der Neutralsalze für die fördernde

[1]) $\frac{164{,}5 \cdot 0{,}5}{9000} = 0{,}00912.$

[2]) $\frac{9000}{164{,}5 \cdot 0{,}5} = 109{,}8.$

Wirkung von großer Bedeutung, so sind es andererseits die Kationen, welche bei verschiedenen Schwermetallen hemmende Wirkungen ausüben. Dabei entstehen (nach Euler) Komplexbildungen zwischen Fermenten und Schwermetallen, nach deren Zerstörung durch Neutralsalze, Säuren, Zyanide, Aminosäuren usw. die Aktivität der Fermente wieder hergestellt wird. In gleicher Weise wirken auch die Metalle, selbst in Form feiner Pulver; wie auch die Hemmungen reversibler Natur sind.

Von schnell zerstörender Wirkung sind die Oxydationsmittel Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Permanganat usw. Ihre Wirkung ist allerdings verschieden. So wird z. B. Amylase durch Ozon, Trypsin und Pepsin durch Wasserstoffsuperoxyd weniger schnell vernichtet. Molekularer Sauerstoff wirkt nur gemeinsam mit Belichtung zerstörend. Als Gifte erweisen sich u. a. auch die Nitrite, und für Katalasen und Oxydasen Schwefelwasserstoff.

Während Äther und Azeton fast ohne Einfluß sind, Alkohol allermeist in hohen Konzentrationen nur hemmend, aber nicht zerstörend wirkt, abgesehen von der Lipase, welche wenig Widerstandsfähigkeit besitzt, sind Formaldehyd und Chloroform stark schädigende Gifte. Von geringer Schädlichkeit ist Toluol. Blausäure kann verschiedene Wirkungen ausüben. Sie ist einesteils fördernd, wie z. B. bei der Einwirkung von Komplexbildungen von Fermenten und Schwermetallen (künstliche Zymogene), indem sie die Metalle abtrennt, und dadurch die Fermente aktiviert, oder auch direkt die Fermente, wie z. B. Papain, aktiviert. Gegen Katalase wirkt sie schon in geringsten Mengen giftig, indem sie die Oxydation durch Eisensysteme verhindert. Die Hemmung ist aber reversibel, da die Entfernung von Blausäure durch Luftzuführung die Oxydation wieder herstellt.

Ultraviolette Strahlen haben eine stark schädigende Wirkung, Sonnenstrahlen wirken besonders dann zerstörend, wenn Sauerstoff, oder auch Sensibilatoren, wie fluoreszierende Stoffe, zugegen sind, aber auch wiederum nur bei wäßrigen Lösungen. Während Röntgenstrahlen bei kurzer Dauer z. B. auf Amylase und Protease fördernd wirken, schädigen sie bei längerer Einwirkung. Schädigend wirken auch elektrische Ströme bei Gleichstrom.

Neben schädigenden Wirkungen durch chemische Körper und physikalische Faktoren, gibt es noch spezifische Hemmungen, z. B. bei der Gärung durch den sich nach und nach bildenden Alkohol, bei der durch die Peptidasen hervorgerufenen Peptidspaltung durch die entstehenden Aminosäuren. Ist in ersterem Falle die Ursache in einer Giftwirkung zu suchen, so liegt sie in anderen, wie auch in dem letzteren Falle, in einer Bindung des Ferments an Spaltprodukte und dadurch veranlaßten Schmälerung der wirksamen Fermentmasse.

Hemmungen können aber auch aus den Fermenten selbst entstehen.

Amylase, Pepsin u. a. erzeugen durch Erhitzen auf ca. 60° C Hemmungskörper; gleich wie auch durch Kochen von Invertin Hemmungskörper erhalten werden. Hier kann es sich um Hemmungskörper (Zymoide) handeln, welche bereits in den Fermenten vorgebildet sind, durch das Erhitzen unwirksam werden, ohne aber die Fähigkeit der Bindung an das Substrat einzubüßen.

Durch die Bindung von Fermenten an Stoffe, welche von ihnen nicht angegriffen werden, kann es zur Bildung von spezifischen Hemmungskörpern führen, welche allgemein mit dem Namen Antifermente bezeichnet werden. Die Bindungen stellen teils einfache Adsorptionen, teils festere Bindungen dar, und führen zu Hemmungswirkungen, wenn nicht nur die kolloidalen Träger der Fermente, sondern auch die aktiven Bestandteile adsorbiert werden. Die Hemmungen lassen sich aber wieder durch oberflächenaktive Stoffe beseitigen. Untersuchungen Abderhaldens und Eulers zufolge sind allerdings weitgehend gereinigte Präparate von Amylase, Saccharase, Lipase, Peptidase nicht imstande, Antifermentwirkungen bei Immunisierungsversuchen hervor zu bringen.

Als Antigene, d. h. als Stoffe, welche im Organismus lebender Tiere die Bildung von Toxinen hervorbringen, sind sie vielleicht nur dann anzusprechen, wenn sie noch an ihre kolloidalen Träger gebunden sind, denen, wie fast allen eiweißartigen Kolloiden die Fähigkeit der Bildung von Antikörpern zukommt.

IV. Erzeugung und Darstellung.

Die Fermente werden von lebenden Zellen hervorgebracht. In bezug auf Loslösung von ihnen, mag es sich nun um lebende oder abgetötete Zellen handeln, verhalten sie sich sehr verschieden. Teils ist diese leicht, teils schwer, teils überhaupt nicht durchführbar. In den Zellen sind sie entweder in natürlicher Weise frei sezerniert, oder mit Proteinen fest verflochten, lassen sich teils wohl von der Struktur der lebenden Zelle, nicht indes von ihrem Material loslösen, teils sind sie auch nur einfach mechanisch eingehüllt.

Die zur Gewinnung der Fermente angewendeten Methoden sind verschiedener Art, und werden durch die Art der Bindung bzw. Verankerung der Fermente in den Zellen bestimmt. Den unzureichenden Methoden der Extraktion mit Wasser, verdünnten Neutralsalzen, schwachen Alkalien überlegen sind Extraktionsverfahren vermittels Glyzerin; die Dialyse und Elektrodialyse, welche die Enzyme zurückhält, die löslichen Salze aber hindurchdiffundieren läßt; die Fällung mit Alkohol oder auch die Fällung durch Schwermetallsalze, wie Blei- und Kupferazetat mit darauffolgender Spaltung der Niederschläge durch Schwefelwasserstoff. Besonders geeignet sind die Adsorptionsverfahren unter

Benutzung von Aluminiumhydroxyd oder Kaolin, wodurch entweder die Fermente oder andererseits die Begleitstoffe gefällt werden, worauf Herauslösen der Fermente aus den Adsorbaten erfolgt. Sind die Fermente in Zellen eingeschlossen, so ist zuvor die Zellwand durch mechanische Behandlung (Zertrümmerung mit Sand usw.), oder durch Autolyse, oder durch Trocknen zu zerstören.

V. Zymogene; Aktivatoren; Ko-Enzyme.

Die Feststellung, daß vielfach Fermente in dem jeweiligen Zustand der Sezernierung unwirksam sind, und erst unter geeigneten Bedingungen Wirksamkeit erlangen, hat zu der Auffassung Veranlassung gegeben, daß es sich in solchen Fällen nicht um die eigentlichen Fermente, sondern erst um Vorstufen derselben handelt. Man nannte sie auch Z y m o g e n e. Auf Grund der neueren Forschung ist man indes von dieser Auffassung abgekommen. Wenn die Fermente, ursprünglich unwirksam, in wirksame übergeführt werden, so kann es durch verschiedene Einflüsse geschehen. Zuführung von Elektrolyten, in anderen Fällen wieder Zusatz von geringen Säuremengen, in noch anderen Fällen die Zerstörung von Hemmungskörpern, mit welchen die Fermente vergesellschaftet sind, stellen derartige Aktivatoren bzw. Hilfskörper dar, welche die inaktiven Fermente bzw. die Apofermente (Neuberg) in wirksame überführen.

Als eine besondere Gruppe von Aktivatoren können die Ko-Enzyme (Ko-Zymase, Enterokinase) bezeichnet werden, welche Bestandteile des wirksamen Fermentes selbst bilden.

Sachregister.

A.
Abwässer 137, 138
Acchroodextrin 269, 270, 272, 274
Ackermanns Bavaria 49
— Danubia 49
— Isaria 49
Adenase 231
Adenin 220, 245, 357
Adsorptionsmethode 286, 287, 455, 478
Affination 88
Agar-Agar 314
Agglutination 257
Aggregate 257, 268
Aggregation 264; 291
Ähre 46, 47, 50
Aischgründer Hopfen 104
Aktivator 275, 276, 282, 285, 433, 435, 466, 479
Akzeptor 463, 464, 465, 467, 468, 470
Alanin 215, 245
Albuminat (Alkali) 212
— (Azid) 212
Albumine 210, 211, 223, 232, 236, 240, 242
Albuminoide 210, 211
Albumosen 204, 207, 212, 357
Aldehydrasen 431, 443
Aldol 324
Ale 8, 171, 172, 187, 364, 367
Aleuronschicht 52, 57, 62, 86, 199, 201, 289, 290, 291, 295, 322, 323, 327
Algen 137, 144, 146
Alkalialbuminat 212
Alkalilaktat 343, 344, 345
Alkaliphosphat 341, 421
Alkaliphosphorsäure 331, 332
Alkalisilikat 166
Alterung 124, 256, 257, 258, 291, 454, 460, 468
Alu 8
Ambrosia 7
Ameisensäure 324
Amidasen 222, 231, 473
Aminobuttersäure 215, 216
Aminosäure 203, 206, 214, 221, 231, 244, 249, 298, 467, 477
Ammoniak 176, 193, 245
Amygdalase 462
Amylase, siehe auch Diastase 285, 286, 309, 475, 477, 478
Amylaseeinheit 286
Amylate 256
Amylobiose 267
Amylobrennerei 309
Amylodextrin 261, 270, 279
Amyloform 261
Amylohemizellulose 265
Amylomyces 309
Amylopektin 254, 255, 257, 258, 262—69, 275, 277, 278, 284, 310, 311
Amylophosphatase 284
Amylose 254, 257, 262-69, 275, 277, 278, 310, 315
Amylotriose 267, 310
Amylozellulose 263, 264
Anatomie 199, 201
Anbauflächen 129
Anbaugebiete, s. Gerste- bzw. Hopfenanbaugebiete
Anilinöl 41
Anionen 159, 223, 225, 240, 253, 476
Anode 159, 264
Antifermente 223, 226, 228, 478
Antigene 478
Antikalandrin 41
Antiprotease 433
Antiseptische Eigenschaften, siehe Hopfen
Apfelsäure 356, 359, 360
Apofermente 470
Araban 314, 315
Arginase 231
Arginin 211, 217, 245
Asparaginase 231
Asparaginsäure 217, 245
Aspergillus niger 327
Aspergillus oryzae 276, 309, 326, 327
Ätherisches Öl 112, 401
Atmung 111, 292, 294, 297, 463, 467, 469, 470
Atmungskörper 471
Atmungspigmente 469
Atmungsverluste 35, 293, 299, 301
Aufbereitungsverfahren 139
Ausbeute 184, 185, 186
Ausputz 76
Auswuchs 52, 53, 56, 72, 76, 82
Auschaer Hopfen 104
Autochtone Stärke 252
Autolyse 245, 247, 250, 287, 446, 449, 452, 453, 454, 455, 456, 460, 479
Autoxydation 464
Awach 411, 412
Azetaldehyd 324
Azetate 261
Azetondauerhefe 436, 444 470
Azetylierung 261
Azetylzellulose 312
Azidalbuminat 212

B.
Bacillus Delbrücki 397, 400
Bacillus fasciformis 395
Bacillus macerans 266
Bacillus subtilis 309
Baldriansäure 124, 356
Ballen 114, 115, 120
Balling-Hopfenausnutzung 407
Ballot 113
Barytverfahren 164, 166
Basalborste 45
Becherdrüsen 118
Becherwerk 37
Beggiatoa 137
Beizmittel 22
Berkefeldfilter 161, 162

Berliner Brauwasser 177, 179, 193
Bernsteinsäure 340
Betain 357
Bethgesgerste 49
Bewertung (Bonitierung). Gerste 68
— — Hopfen 119
— — Weizen 81
Beyers Reagenz 383
Biererzeugung 131
Bierpolizei 10
Bierstein 319, 366
Biokatalysator 435
Biolase 309
Bior 8
Bittersalz 176
Bittersäuren 242, 243, 354, 359, 367—426
Bittersäure (α) 119, 356, 367—426
Bittersäure (β) 368—426
Bitterstoffe 119, 183, 185, 201, 208, 317, 320, 321—426
Biuretreaktion 203, 209, 212, 219, 220
Blankit 87
Blastolipase 325
Blattkeim 55, 200, 236, 249, 290, 292, 293, 296, 300
Blumenweizen 78
Blütenhülle 116, 117
Boden (Acker) 45, 47, 53, 101
Boden (Lagerraum) 31, 37, 39
Bodenbearbeitung, siehe Feldbau S. 14
Bodenbearbeitung (Lagerraum) 24—26, 66
Bodenbeschaffenheit (Acker) 14, 49, 64
Bodenbeschaffenheit (Lagerraum) 49, 64
Bodenfiltration 135
Bodenröte 120, 360, 468
Bodenschichten 134
Bodentiefe 134
Böhmische Brauwässer 178
Bonitierung, siehe Bewertung
Boulé-Hopfenausnutzung 407
Bramlings 105
Brauhaus 8
Braurecht 8
Brauwasser 139, 143, 150 bis 198
Brauwasser, Anforderungen an 168—174
Brauwasser, Bedeutung der Wassersalze 183 bis 192
Brauwasser, Brunnen- und Flußwasser 177 bis 183
Brauwasser, Keilsche Statistik 175—177
Brauwasser, Keimgehalt 197, 198
Brauwasser, Organische Substanz 192—196
Brauwasser (Bierzusammensetzung) 353
Brauwasser (Eiweißabbau) 239—241
Brauwasser (Hefenahrung) 347—353
Brauwasser (Hopfenausnutzung) 414, 421—24
Brauwasser (Maltosebildung) 305—309
Brauwasser (Würzezusammensetzung) 333 bis 347
Brauwert 69, 78, 80, 94, 119, 250, 251, 370, 384
Brauerinnungen 5
Brauerschulen 13
Bräunung 120, 123, 360, 365, 468
Breithaupt-Hopfenausnutzung 408
Brennerei 290, 293
Brauereihefen s. Hefe
Brennereihefen 435, 436, 438, 439, 440, 441
Brennereimaische 276
Brenztraubensäure 323, 324, 443, 466
Brettanomyces 273, 274, 275, 279, 282
Brodraffinade 88, 89
Brom 383
Bromelin 225, 248
Bruchbildung 21, 183, 185, 186, 208, 245, 346, 347, 355, 362, 412, 416, 422
Bruchhefen 244, 245, 250, 346, 347, 350, 351, 352
Brunnenwasser 144, 177, 178, 179, 180
Bryton 6
Bubiköpfe 110
Büchsenpackung 114
Bukettstoffe 173
Burtoner Wasser 171, 177, 180, 306
Busa 6
Buttersäure 216, 359
Buttersäurebakterien 372, 394, 401
Butylaldehyd 324
Byn-Edestin 234
Bynin 235

C.

Canada-Hopfen 105
Carnauer-Hopfen 104
Cerealin 83
Chamberlandfilter 161
Chevalier-Gerste 44, 45, 47, 48, 49, 50, 68
Chinone 469
Chlorgasverfahren 163
Chlorgehalt 176, 182, 191
Chlorgeruch 197
Chlorkalkverfahren 163
Chlorkalzium, siehe Kalziumchlorid
Chlormagnesium, siehe Magnesiumchlorid
Chlornatrium, siehe Natriumchlorid
Chloride 173, 177, 191, 240, 343, 354, 355
Chloroform 447, 454
Chlorophyll 121, 252, 319, 416
Chloroplasten 252
Cholin 246, 357
Chondroproteide 219
Chromogen 121, 469
Chromoproteide 219, 221
Chymase (Chymosin) 228
Cluster-Hopfen 105
Crotonaldehyd 324
Cytochrom 466

D.

Dallabier 6
Darren 27, 43, 66, 67, 102, 111, 112, 113, 120, 237, 249, 427, 469
Darrmalz 7, 238, 281
Darrweise 243, 294, 297
Deckblatt 103, 116, 117, 118, 121, 122
Dehydrasen 431, 467, 470
Dehydrierung 463
Denaturierung 208, 242, 248, 249, 257, 320
Dervaux-Reisert 156
Desaggregation 222
Desassoziation 222
Desinfektion 41
Desinfektionsmittel 396
Desmolasen 463, 470, 473

Deuteroalbumose 213
Dextrane 314
Dextrin 89—93, 97, 204, 245, 251, 259, 264, 269—271, 274—279, 282, 301—304, 310, 378, 391
Dextrose 90—95, 273, 295, 445
Dialyse 285, 432, 433, 447, 448, 478
Diamine 209
Diamino-monokarbonsäuren 214
Diaminosäuren 211, 245
Diamylose 266
Diophragmen 159
Diastase 85, 183, 235, 237, 251, 262, 268—272, 275—309, 356, 427, 447
Diatomeen 137
Diemen 22
Diffusion 207, 213
Dihexosan 267
Diketopiperazine 203
Dipeptide 203, 214, 230
Dispersitätsgrad 254, 257, 388
Dolde 103, 106, 110—118, 120, 122, 123
Donatoren 470
Donauwasser 182, 193
Dortmunder Bier 174, 187, 308
Dortmunder Wasser 152, 174, 177, 178, 193, 308
Drainwasser 136, 137
Dreimaischverfahren 240
Drillen 19
Drillweite 55, 60, 68
Druckkochverfahren 152
Druckluft 37, 38
Drüsenorgane 107, 117, 119, 121, 123, 371, 401
Drusch 14, 22, 23, 53, 64, 67
Druschbeschädigungen 52, 55, 56, 82
Duftkörper 404, 406, 424, 425
Dumpfheit 23, 35, 37, 56
Düngemittel 19
Düngung 18, 47, 48, 49, 78
Dysalbumose 213

E.

Edestin 210, 211, 216, 218, 234, 249, 318
Eialbumin 205, 210, 219, 225, 228
Eiglobulin 205, 219
Einlagerung 24, 101
Einsacken 115, 120
Eisen 143, 144, 145, 149, 154, 162, 163, 167, 172, 176, 208, 264
Eisenchloridreaktion 361, 383
Eisensystem 464, 466, 467, 468
Eiweißabbau (allgemein) 221—232
Eiweißabbau (Hefe) 245 bis 247
Eiweißabbau (Maischen) 185, 186, 239—241
Eiweißabbau (Mälzen) 232—238
Eiweißgehalt (Bier) 244, 247
Eiweißgehalt (Gerste) 24, 51, 53, 57, 58, 60—63, 69—73, 199, 200
Eiweißgehalt (Hefe) 245, 246, 366
Eiweißgehalt (Weizen) 77—82
Eiweißgehalt (Würze) 243
Eiweißkoagulation 208, 241—243, 248, 257, 362, 414, 415, 417, 421
Eiweißrast 336
Eiweißreaktion 434
Eiweißstoffe (allgemein) 202—221
Elastin 212, 228
Elbwasser 177, 181, 182, 193
Elektrodialyse 478
Elektrolyte 205, 206, 207, 208, 257, 284, 377, 450, 474
Elektrolytverfahren 167
Elektroosmose 159, 191
Elevator 34
Elsässer Hopfen 104
Elution 456
Embryo 23, 24, 26, 37, 42, 43, 64, 65, 67, 83, 86, 150, 199, 201, 232, 251, 288, 290, 291, 294, 295, 296, 315, 322, 327, 328, 465
Emmer 4
Emmerbier 7
Emmerbrot 7
Emulgierung 327
Emulsin 278, 462
Emulsionierung 327
Emulsionskolloide 257
Endomyces vernalis 324, 329
Endosperm 56, 65, 80, 83, 86, 199, 201, 232, 236, 289, 290, 291, 294, 295, 296, 300, 315, 465
Endotryptase 226, 227
Endvergärung 346
Enteisenen 143, 155, 167
Enterokinase 204
Entfärbung 259
Entgasen 146, 148
Entgrannen 23, 50, 59, 76
Enthä ten 150—161, 164—67, 169, 177, 183, 190
Entkarbonisieren, siehe Enthärten
Entkeimen 161, 194
Entlaugen 412, 413, 414
Entölen 83, 167, 328
Enzian 11
Enzinger-Union-Trockner 30
Enzyme-Adenase 231
— -Aldehydrasen 431, 443
— -Amidasen 222, 231, 473
— -Amygdalase 462
— -Amylase 285, 286, 309, 475, 477, 478
— -Amylophosphatase 284
— -Apofermente 479
— -Arginase 231
— -Asparaginase 231
— -Biolase 309
— -Blastolipase 325
— -Chymase (Chymosin) 228
— -Dehydrasen 431, 467, 470
— -Desmolasen 463, 470, 473
— -Diastase 280—309
— -Emulsin 278, 462
— -Endotryptase 226, 227
— -Erepsin (Ereptase) 204, 221, 224, 226, 227, 229, 230, 237
— -Esterasen 325, 473
— -Galaktanase 316
— -Gentiobiase 315
— -Glykogenase 311
— Guanase 231
— -Hexase 443
— -Hydrogenase 444
— -Hydrolasen 479

Enzyme-Inulinase 311
— -Invertase (Invertin, Saccharase) 445—453
— -Karbohydrasen 473, 475
— -Karboxylase 430, 443, 444, 462, 463, 470
— -Katalase 462, 467, 473, 477
— -Lichenase 315, 316
— -Lipase 226, 325—328, 434, 475, 477
— -Maltase 453—462
— -Mannanase 314, 316
— -Melibiase 461, 462
— -Methylglykosidase 450
— -Mutase 443
— -Nukleasen 231
— -Nukleosidasen 232
— -Nukleotidasen 232
— -Oxydo-Redukase 444, 463
— -Oxydasen 463, 471, 473, 477
— -Oxygenasen 463, 464, 466
— -Pepsinasen 221—227, 237
— -Peptase 183, 222, 227, 229, 237, 248
— -Peptidasen 203, 204, 214, 224, 229, 230, 473, 475, 477
— -Perhydridasen 466
— -Peroxydasen 463 bis 473
— -Phenolasen 464
— -Phosphatasen 331, 338 353, 443
— -Phosphatesen 428, 443
— -Phytase 338, 353
— -Polynukleotidasen 231
— -Proteasen 222, 223, 225, 228, 237, 326, 433, 434, 473, 475
— -Raffinase 450
— -Redukase (Reduktase) 444, 462, 463
— -Saccharase, siehe Invertase
— -Spermatolipase 325
— -Trehalase 462
— -Tryptase 221—23, 226—29, 237, 446, 462, 475
— -Urease 231
— -Zellobiase 315, 316
— -Zellulase 313
Enzyme-Zymase 431 bis 444
Erdalkali-Phosphorsäure 331, 332, 333, 335, 354, 421
Erdflöhe 109
Erectumform 44, 45, 46, 48
Erepsin (Ereptase) 204, 221, 224, 226, 227, 229, 230, 237
Ernte 18, 21, 25
Eryl 41
Erythro-Amylose 265
Erythro-Dextrin 269, 270, 279
Essigbakterien 372, 394, 395, 401
Essigester 447, 454
Essigsäuregärung 13, 430
Ester 402, 405
Esterasen 325, 473
Etagenfilter 147
Exportbier 85, 89

F.

Fahrstuhl 37
Fanghaufen 43
Farbe (Gerste) 52, 56, 69, 71, 73
Farbe (Hopfen) 107, 118 bis 125, 359, 360
Farbe (Weizen) 77, 78, 79, 80, 82
Farbe (Würze) 172, 364, 365
Farbebiere 98, 99
Farbmalz 98, 99, 328, 442, 443
Fäulnis 194, 195, 198
Feldbau (Gerste) 14—21, 68, 75
Feldkrankheiten 21
Feldspat 166
Fehlingsche Lösung 285, 311
Feinspelzigkeit 69
Fermente, siehe Enzyme
Fermentativvermögen 285, 287
Fett 250, 322—329, 356
Fettgehalt 61, 201
Fettsäuren 326, 373, 375, 383, 405, 467
Fettspeicher 199
Fexer 9, 103, 105
Fibrin 223, 228
Fibroin 212
Filteranlagen 141, 142, 144, 161
Flächendrüsen 118, 119
Flachgerste 52, 72
Flakes 83, 84, 86
Flechtenstärke 264
Flugbrand 21, 22
Flußwässer 137, 138, 140, 142, 180, 193
Förderanlagen 37, 38
Formaldehyd 66, 150, 215, 252, 261
Formolstickstoff 238, 240
Formoltitration 215
Forster-Hopfenausnutzung 416
Frankengerste 49
Freeland-Hopfenausnutzung 408
Freundlich- — 408
Freundscher Trockenapparat 28
Früchte 122, 360, 405
Fruchtfolge 19, 49, 64, 78
Fruchtgelee 317
Fruchtknoten 116, 117, 118, 123
Frühschnitt 106
Fruktose 94, 95, 252, 311, 451
Frumentum 83
Fuggles 105
Furfurol 314
Fusarium 53
Futtergerste 59, 75

G.

Galaktane 314
Galaktanase 316
Gartenschädlinge 107
Gärung 12, 93, 185, 192, 243, 328, 389, 390, 392, 394, 425—429, 435, 463, 469, 470, 475, 477
Gegengift 440
Geläger 247, 250, 390, 426
Gele 256, 455
Gentiobiase 315
Gerben 113
Gerbsäure (Gerbstoff) 51, 112, 149, 174, 183, 185, 201, 208, 242, 243, 250, 317—322, 354, 358 bis 367, 394, 423, 425, 468, 469
Gerbstoffeiweißverbindungen 319, 320, 362, 363, 364, 366
Gerner-Hopfenausnutzung 408
Gerstenalbumin 318
Gerstenanbaugebiete 17, 127

Gerstenausstellung 68, 127
Gerstenbau 102, 127
Gerstenböden 16, 41
Gerstendiastase 263, 265, 277, 280, 281, 283
Gerstenfett 323, siehe auch Fett
Gerstenkorn, siehe Korn
Gerstenmalz 4, 79, 85, 329
Gerstenmalzstärke 85
Gerstenmehl 322
Gerstensorten 44, 49, 75
Gerstenstärke 85, 252
Gerstenwein 6
Geschiebe-Grundwasser 134
Getreidegifte 440, 441
Getreidesamen 263
Getreideschmalkäfer 39
Getreidespeicher 31, 42
Gewürzkörper 404, 425
Giftstoffe 435, 439, 477
Gips bzw. gipsen 152, 153, 187, 190, 192, 341, 343, 346, 355, 442
Gipsgehalt 172, 176, 184, 337, 344, 353
Gipshärte 174
Gipswässer 171, 306, 307, 309, 335, 338, 339, 345, 386—388, 390, 392, 393, 440
Glanz 52, 53, 112, 119, 120
Glasigkeit 20, 52, 56, 80, 234
Glasigkeit, absolut 58
Glasigkeit, echt 52, 57, 80
Glasigkeit, scheinbar 52, 57, 58, 80
Gliadin 21, 217, 218
Globuline 210, 211, 234
Glukose 94, 95, 252, 256, 272, 276, 279, 309, 310, 451
Glutaminsäure 217, 245
Glutelin 211
Gluten 441
Glutenin 441
Glutin 212, 223, 247
Glycerin 323, 429, 450, 453
Glycerinester 326
Glycerinsäure 217
Glykogen 264, 311
Glykogenase 311
Glykokoll 203, 215, 245, 466
Glykoproteide 219
Goldings 105
Goldreaktion 388
Goldthorpsorten 50
Greifer 37, 39
Grenzdextrin 276, 282
Grobspelzigkeit 68
Groenebelle-Hopfen 104
Grundwasser 134, 135, 136, 142, 196
Grundwasserbecken 134
Grünhopfen 104
Grünmalz 20, 238, 285, 290, 293, 294, 297, 298, 438
Guajakol 465
Guanase 231
Guanin 220, 231, 245
Gummi, siehe Hefengummi

H.

Hackfruchtbau 19
Hafer 7, 9, 226, 283, 322, 323, 438
Haferbier 9
Hallertauer Hopfen 104, 360, 404
Halogene 209, 214
Halut 410, 412, 413
Halvor-Breda 145, 147, 156, 157, 161, 164, 165
Hämoglobin 221, 466
Hämozyanin 221
Handbewertung 68
Hanf 312
Hannagerste 48, 49, 71
Harn 209
Hartbrand 22
Härtebildner 164
Härtegrade 152, 157, 163, 165, 169, 177, 190
Harz (Gerste) 201, 320
Harz (Hopfen) α, β, γ 367—416, 425, 426
Haufen 293, 296
Haufenführung 294, 299
Hefe (Bruch-), siehe Bruchhefe
Hefe-Eiweiß, siehe Eiweiß (Hefe)
Hefe-Entartung 345, 346
Hefe-Enzyme, siehe Enzyme
Hefe-Ernte 347, 355
Hefe-Extrakt 439, 476
Hefe-Frohberg 271—75, 280, 282, 462
Hefe-Gärung 428
Hefe-Gummi 314, 447 bis 450
Hefe-Lagerung 437, 438
Hefe-Logos 272, 274
Hefe-Saaz 271—75, 280, 462
Hefe-Wäsche 161, 195
Hefe-Wasser 441
Heinemann-Hopfenausnutzung 409
Heines Gersten 49
Heißtrub 243, 250, 384, 387, 426
Hektolitergewicht 50, 52, 58, 59, 76, 81
Hellersche Probe 209
Hemizellulose 28, 61, 263, 265, 314—17
Hemmungsstoffe 439, 440 460, 471, 477, 478
Hermbstaedt-Hopfenausnutzung 407
Hersbrucker Hopfen 104
Heßberg-Verfahren 420
Heteroalbumose 213
Hexaamylose 266, 277, 278
Hexase 443
Hexatriose 269, 277
Hexosane 314
Hexosen 314, 427, 428, 443
Hexosephosphat 353
Hirsezünsler 109
Histidin 219, 245, 357
Histologisches Eiweiß 199
Histone 211
Histozym 231
Hochkurzmaischverfahren 240
Hocken 21
Hoffmeister-Paulische Ionenreihe 253, 377
Holz 312
Holzschwamm 313
Honig 94, 96
Honigtau 108 109
Hopfen-Älchen 109
Hopfen-Analysen 357
Hopfen-Anlagen 11
Hopfen-Aroma 403, 404, 424, 425
Hopfen-Ausnutzung 405, 413, 421, 423, 424
Hopfen-Ausnutzungsapparate 406—411
Hopfen-Ballen 111, 446
Hopfen-Bau 9, 11, 101, 102, 129, 131
Hopfen-Bedarf 128
Hopfen-Bier 3, 153, 172
Hopfen-Bitter 172, 188
Hopfen-Bittersäuren, siehe Bittersäuren

Hopfen-Blattlaus 108
Hopfen-Dolde 356, 359, 371, 381, 392, 415
Hopfen-Drüsen, siehe Drüsenorgane
Hopfen-Ei 403
Hopfen-Ernten 406
Hopfen-Extrakt 416, 417, 426
Hopfen-Extraktionsapparate 405—411, 426
Hopfen-Gabe 132, 358, 359, 384, 385, 387, 390, 392—395, 412—417, 421—425
Hopfen-Gärten 11, 102, 105, 110, 116, 120
Hopfen-Gelände 106
Hopfen-Gerbstoff, siehe auch Gerbsäure 360 bis 367
Hopfen-Handel 102
Hopfen-Harz, siehe Harz (Hopfen)
Hopfen-Käfer 109
Hopfen-Kochen 172, 249, 358, 362, 364, 384, 387, 388, 389, 393, 412, 413, 423
Hopfen-Lagerraum 115, 426
Hopfen-Männchen 122
Hopfen-Mehl 117, 118
Hopfen-Öl 370, 379, 382, 394, 401, 402, 404 bis 406, 425
Hopfen-Seiher 412, 418, 419
Hopfen-Seih-Montejus 420
Hopfen-Sorten 103, 104, 360, 425
Hopfen-Treber 384, 406, 412, 413, 418, 419, 420, 426
Hopfen-Verbrauch 131
Hopfen-Wanzen 108
Hopfen-Wurzelspinner 109
Hopfen-Zapfen 116, 356, 360, 402
Hopfen-Zerkleinerung 406, 417, 423, 426
v. Horst-Hopfenausnutzung 416
Hordein 58, 211, 217, 218, 234, 235, 249
Humboldt-Wasseraufbereitung 165
Humbsersche Anlage 114, 115
Huminkörper 97
Huminsäure 144, 148, 167
Humulen 402
Humulin 374
Humulinsäure 374, 377, 383, 387, 391
Humulon 119, 359, 371, 374, 377—392, 398 bis 401
Humusarten 135
Hutzucker 89
Hydratation 257, 258
Hydratisierung 222
Hydratzellulose 312
Hydrierung 463
Hydrogenase 444
Hydrolasen 473
Hydropektin 317
Hydrozellulose 312
Hypoxanthin 220, 357

I.

Imperialgerste 44, 45, 48, 50, 55, 68, 69
Individualgruppen 268
Indol 219
Indolpropionsäure 219
Induktor 464
Infiltrationsbecken 142
Infusionswürzen 317, 318, 336
Infusorien 137
Infusorienerde 161
Innung 8, 10
Inulinase 311
Inulide 312
Inulin 311
Inversion 94, 95, 96
Invertase (Invertin, Saccharase) 96, 227, 230, 294, 295, 298, 445 bis 450, 461, 462, 478
Invertfarbzucker 96
Invertzucker 93, 94, 95, 96, 201, 296, 297, 298, 452
Ionen 159
Ionenreihe 253
Ionisierung 224, 225, 258
Isländisches Moos 315
Isoamylalkohol 216
Isobuthylalkohol 216
Isoelektrischer Punkt 207, 223, 450
Isoleuzin 216
Isolichenin 315
Isomaltose 269, 271, 274, 277, 279
Isovaleriansäure 216

J.

Jalousie-Darre 112
Jod 256, 258, 259, 260, 261, 263, 264, 265, 270, 279, 284, 315
Jodadditionsprodukte 264, 266
Joddextrin 259
Jodkalium 259
Jodprobe 303, 308
Jodstärke 258, 259, 260
Jungbier 2, 5
Jungfernhopfen 105

K.

Kahmhefe 329
Kainit 19
Kali 330, 350, 357
Kalifornischer Hopfen 404, 405
Kaliumlaktat 343
Kaliumphosphat 186, 34 342, 343
Kaliumsulfat 341
Kalk 332—34 336, 337, 338, 342, 345, 353, 354, 355, 442
Kalkmilch 170
Kalksalze (allgemein) 18, 164, 165, 205, 333, 337, 344, 355, 368, 388, 441, 475
Kalksättiger 156, 158
Kalk-Soda-Verfahren 153, 155, 158, 160, 164, 166, 167
Kalkschlamm 158
Kalkwasser 322, 372
Kaltgärung 132
Kaltlagerung 401, 426
Kalträume 113, 114, 132
Kalttrub 246, 250, 384, 385, 426
Kalziumbikarbonat 308
Kalziumchlorid 192, 343, 355
Kalziumkarbonat 183 bis 85, 187, 340—42, 344, 354—55
Kalziumlaktat 343
Kalziumphosphat 186, 187, 340, 341, 354, 355
Kalziumsulfat 186—87, 189—90, 342—43, 354 bis 55
Kamille 11
Kandiszucker 88
Kaolin 161, 166, 248, 447—49, 455
Kapillarsirup 93
Karamelbier 89, 95

Karamelmalz 98—99, 442—43
Karamelzucker 96—97
Karamelisierung 294
Karbohydrasen 473, 475
Karbonate 183, 186, 189, 190, 307, 340—42, 422, 425
Karbonathärte 164—65, 169, 174, 184
Karbonatwasser 170, 175, 177, 183—85, 190, 240, 245, 305, 307, 309, 319—20, 322, 333—35, 338—39, 344, 351, 365, 367—68, 383, 386—87, 390, 393, 422—23, 425 bis 26
Karboxylase 430, 443 bis 44, 462—63, 470
Karboxylgruppe 205
Kartoffelstärke 89—90, 252, 255, 258, 260, 263—64, 277, 311
Kasein 205, 211, 216, 223, 225, 228, 229
Kaseinogen 228—29
Katalase 462, 467, 473, 477
Katalysatoren 464—65, 467—69, 474
Katalyse 467, 474
Kataphoretische Ströme 258
Kationen 159, 223, 240, 477
Kathode 159
Keilsche Statistik 175, 191, 196
Keilschrift 3, 4
Keimenergie 53, 65—67, 294—95
Keimfähigkeit 23, 25, 27, 52—53, 64—67, 76, 149, 150
Keimgehalt 195, 197 bis 98
Keimling, siehe Embryo
Keimung 20, 150, 186, 239, 287, 291, 298—99, 301, 315—16, 319, 326, 331
Kempe-Hopfenausnutzung 407
Keratine 212, 228
Kesselstein 168
Ketohexose 220
Ketosäuren 466
Keupermergel 16
Khaprakäfer 39
Kieselgur 248
Kieselsäure 208, 264, 265, 345, 353, 359
Kiesfilter 154, 156, 158
Kinase 223—24
Kindinger Hopfen 104
Klärbecken 140
Kleberzellen 199, 323
Kleie 322
Kleister 253, 263—64
Klima 14, 17, 45, 49, 75, 101, 103
Klimax-Zucker 91
Klöster 8, 10
Koadsorbentien 450
Koagulase 252, 260
Kochverluste 413, 417, 421—22, 426
Kochzeiten 151, 422—26
Koeluentien 450
Ko-Enzym 224, 275, 353, 433, 434, 443—44, 466, 470, 479
Ko-Ferment, siehe Ko-Enzym
Ko-Mutase 434
Ko-Phosphate 434
Ko-Reduktase 434
Ko-Zymase 433—35
Kohlehydrate 24, 58, 427, 434, 446
Kohlehydratester 353
Kohlensäure, aggressive 148, 167
Kohlensäurestauung 300 bis 301
Kohlensaurer Kalk, siehe Kalziumbikarb. und -karbonat
Kohlensaure Magnesia, s. Magnesiumbikarbonat
Koksfilter 167
Koksrieseler 146
Kollagen 212
Kollodium 256—57, 285, 446
Kolloide 207—08, 229, 248, 258, 264, 268, 362, 450
Komplement 275—76
Kondensationen 291
Köpfchendrüsen 118—19
Kornform 48, 51, 61, 69, 71, 78
Korngewicht, siehe Tausendkorngewicht
Korngröße 23, 52, 55, 59, 78, 81, 283, 290
Kornkäfer 39—43
Kornmotte 39—43
Kornwall 43
Korrosionen 148, 166
Körting, Wasseraufbereitung 146
Kräuselung 54
Kräusen 390—92, 426
Kresol 365
Kristallzucker 87, 88
Kropftrockner 29—30
Kunsthonig 95
Kunstseide 312
Künstliche Stärke 260
Kupferbrand 108, 120
Kupferkalkbrühe 111
Kurmi 6, 7

L.

Lab 205, 211, 222, 228 bis 29, 462
Lagerbier 2, 5, 71, 403
Lagerfestigkeit 25, 27, 37, 102, 111, 114—15
Lagerreife 76
Lagerschädlinge 39
Lagerung-Bier 243, 389, 425—26, 460
Lagerung-Gerste (Acker) 16, 24, 48—49, 53, 64, 78
Lagerung-Gerste (Lagerraum) 25, 67
Lagerung-Hefe 435
Lagerung - Hopfen 113, 120, 360—61, 379, 394, 402, 426
Lagerung-Malz 237, 239
Lagerungseinrichtungen 31
Laktate 343—44, 354
Laktose 453
Landgerste 44—45, 48 bis 50
Landweizen 78
Läuterschicht 51, 79
Läuterung 21, 66, 185 bis 86, 355, 367
Laugenbehandlung 149 bis 50, 197, 322
Lävulose 95, 273, 298, 445
Leber 311, 325
Legumin 211, 217—18
Lehmböden 16, 101
Leim 212
Leitungswässer 161, 178, 179
Leopoldshaller Wasser 192
Leukosin 234, 249, 318
Leunasalpeter 19
Leuzin 203, 216, 245
Lezithin 325
Lichenase 315—16

Lichenin 315
Lignin 201, 314, 316
Lipase 226, 325—28, 434, 475, 477
London 171
Londoner Wasser 180
Lößböden 16, 101
Luftbeförderung 37
Lufttrocknung 111
Lüftung 26, 35, 36, 66
Lüftungstrocknung 27
Lupulin 103, 117—21, 123, 360, 373, 395, 398
Lupulinbräune 111
Lupulinsäure 374
Lupulon 371, 378, 380 bis 81, 383, 385—86, 388—90, 392, 398, 399, 401
Lysin 211, 217, 245

M.

Macerationssaft 432, 444
Magnesia 332—34, 336 bis 38, 345, 346, 353, 355
Magnesiasalze 152, 154, 158, 164, 165, 189, 333, 343, 355, 388, 441
Magnesiumbikarbonat 176, 178, 308
Magnesiumchlorid 191, 192, 343, 354
Magnesiumkarbonat 184, 340, 341
Magnesiumphosphat 340, 341, 343, 354, 355
Magnesiumsulfat 186, 343
Mais 51, 83, 85, 89, 248, 315, 322, 328
Maisbier 328
Maisbrennerei 309
Maisgries, -grütze, -mehl 83, 84
Maisstärke 85, 90, 252, 264, 309, 311
Maischtemperaturen 306
Maischverfahren 239, 240, 243, 248, 323, 333, 336, 354
Maischzeit 240, 276, 302, 303
Maltase 185, 275, 278, 279, 280, 427, 450, 453, 454—58, 460—62, 475, 476
Maltaseeinheit 476
Maltasewert 476
Maltodextrin 270—72, 279
Maltose 93, 251, 263, 265 bis 73, 275—77, 279, 280, 288, 295, 296, 301 bis 306, 308—310, 453, 457—460
Maltoseanhydrid 267
Maltosebildung 183, 187, 304, 305, 308
Malzanalyse 303
Malzaromakörper 238
Malzbereitung 20, 201, 315, 317, 468
Malzbier 95
Malzböden 41
Malzextrakt 98
Malzfabriken 14
Malzgerbstoff 317, 318, 363
Malzindustrie 14
Malzkeime 435
Malzröststoffe 366
Malzstickstoff 234—39
Malztypen 173
Malzverbrauch 128
Mälzen 23, 208, 234, 235, 239, 243, 248, 249, 284, 289, 292, 299, 331, 353, 427
Mälzerei 149, 232, 294
Mälzungsschwand 62, 294, 300, 301
Mangan 144, 145, 147, 149, 167, 466
Mannane 314
Mannanase 314, 316
Mannose 452
Marmorfilter 148, 167
Mastix 208
Mayer-Hopfenausnutzung 411, 412
Meerrettich 465
Meerwasser 139, 196
Mehligkeit 78, 80
Melanoidine 238, 249
Melasse 87
Melibiase 461, 462
Melisbrode 88
Meltau 109, 110
Membran 199
Mergelböden 101
Mesophylzellen 121
Methangärung 313
Meteorwässer 133, 195
Methylenblau 466, 470
Methylglyoxal 323
Methylglykosidase 450
Milchsäure 324, 340, 343, 355, 396, 458, 470
Milchsäurebakterien 372, 394, 395, 401
Milchsäuregärung 429
Milde 21, 52, 56, 62, 69, 71, 79, 80
Mimikry 40
Mineralbestandteile-Bier 353, 354
Mineralbestandteile-Gerste 329—331
Mineralbestandteile-Hefe 347—353
Mineralbestandteile-Hopfen 357
Mineralbestandteile-Malz 231—333
Mineralbestandteile-Wasser 168—192
Mineralbestandteile-Würze 333—347
Mineralböden 18
Mineralquellen 136
Mißernte 16
Molischreaktion 434
Monoaminodikarbonsäure 214
Monoamino-Monokarbonsäure 214
Monoamino-Säuren 245
Monument bleu 4
Moorböden 101, 196
Moraviazuchten 49
Mucor-Delemar 309
Muldentrockner 28, 29
Müller-Hopfenausnutzung 418
Münchener Bier 174, 364, 367
Münchener Brauerei 344
Münchener Brauwasser 174, 177—179, 193
Münchener Malz 185, 318, 427
Mürbheit 56, 58
Mutarotation 276, 279, 476
Mutase 443
Muzin 219, 225

N.

Nachproduktenzucker 87
Nachgärung 89, 93, 98, 186
Nachgärungshefen 271, 282
Nachgüsse 411, 412, 419
Nachreife 64, 291, 346
Nachstopfen 403
Nachtrocknung 114
Narkotika 471
Nathan-Hopfenausnutzung 410
Native Eiweißstoffe 213

Natriumchlorid 191, 192, 209, 343, 355, 475
Natriumjodid 475
Natriumkarbonat 341
Natriumphosphat 340
Naturhopfen 417
Nektar 7
Nesselhopfen 116
Neubecker-Hopfenausnutzung 409
Neubergs Vergärungsformen 329, 330
Nicolai - Wasseraufbereitung 156, 157
Nippur 3
Nitrozellulose 312
Norleuzin 216
Notreife 20, 52
Nukleasen 231
Nukleine 22
Nukleinsäuren 220, 449
Nukleoproteide 211, 219, 220
Nukleosidasen 232
Nukleotidasen 232
Nutansform 44, 45, 46, 49, 55

O.

Oberflächenspannung 258, 378
Oberflächenwasser 142, 144, 161
Obergäriges Bier 9, 84, 89, 95, 173, 191, 4 3
Obergärige Hefen 246, 271, 277, 350, 432, 436, 438, 441, 442, 444, 446, 460, 462
Obergärung 10, 244, 250
Octosporus-Hefe 274
Oderwasser 177, 182, 183, 193
O-H-Ionen 254
Oid um lactis 327
Öl - bier 8
Öl-Hopfen 401, 402, 404, 419, 425
Öl-Mais 83
Öl-Malz 323
Ölsäure 324
O-Phenylendiamin 376, 380, 383, 398
Organische Salze 343, 344
Organische Säuren 343, 344
Organische Substanz 145, 149, 162, 163, 170, 176, 192, 194, 195
Ornsteinverfahren 163
Oxalat 354
Oxalsäure 340, 356, 359
Oxydasen 431, 462, 463, 467, 469, 470, 473, 477
Oxydation 134, 146, 284, 365, 371, 463, 464, 467, 468
Oxydo-Redukasen 444, 463
Oxydo - Reduktion 465, 467, 468
Oxygenasen 463, 464, 466
Oxyglutaminsäure 217
Oxyketosäure 374
Oxyprolin 218, 246
Oxyzellulose 312
Ozon 162, 477
Ozonverfahren 161, 163

P.

Pacific-Hopfen 105
Packung 113
Palladium-Hydrierung 383, 466
Palmer-Hopfen 105
Palm-Hopfenausnutzung 420
Pankreas 325, 326
Pankreassaft 229, 264
Pankreasamylase 276, 283, 309
Pankreatin 285
Papayotin (Papain) 225, 226, 228, 248, 440, 477
Papierfabrikation 312
Paßburgtrockner 30
Pasteurisation 63, 69, 247, 248, 250, 320, 364, 453, 456, 469
Pathogene Bakterien 394
Pediokokken 372, 394, 395
Pektin 201, 250, 314, 315, 316, 317, 356
Pektinsäure 317
Pektose 317
Pelusinisches Getränk 6
Penicillium 327, 394
Pentosane 58, 149, 201, 250, 314, 315, 356, 365
Pentose 220, 246, 314
Pepsin (Pepsinasen) 214, 221—27, 237, 275, 477, 478
Peptase 183, 222, 227, 229, 237, 248
Peptidasen 203, 204, 214, 224, 229, 230, 473, 475, 477
Peptide 204, 450
Pepton 204, 207, 212, 213, 214. 221, 227, 228, 244, 357
Perhydridasen 466
Perikarp 199
Perithezien 110
Permanganat 192, 193, 374, 477
Permutitverfahren 164, 166, 167
Peronospora 110, 120
Peroxyd 252, 379, 463, 464, 465, 466
Peroxydasen 463, 464, 465, 466, 473
Petitsches System 310
Pflanzliche Schädlinge, 16, 24, 39, 101, 103, 107, 109, 113, 120, 360
Pflücke 102, 107, 120
Pflügen 19
ph-Werte 185, 186, 221, 223, 225, 227—29, 237, 238, 276, 277, 286, 287, 305, 310, 325, 326, 338, 342, 343, 359, 377, 386, 390, 396, 413, 432, 433, 444, 450, 451, 454, 456, 465
Phenolasen 464
Phenole 149, 360, 365, 366, 464, 465, 469
Phenolphtaleinreaktion 165
Phenylalanin 218, 245
Phlobaphen 318, 360, 361, 362, 364, 365, 469
Phosphate 174, 333, 335, 338, 341, 342, 343, 344, 352, 353, 354, 355, 366, 414, 465, 475
Phosphatasen 331, 338, 353, 443
Phosphatesen 428, 443
Phosphatide 205, 469
Phosphor 205, 206
Phosphorproteide 231
Phosphorproteine 211, 246
Phosphorsäure 195, 254, 264, 265, 330—39, 344, 345, 346, 350—55, 359, 458
Phytase 338, 353
Phytin 338, 353, 354
Phytinphosphorsäure 331
Piefke Koksriesler 146
Pilé 87, 88, 89
Pilsener Bier 174, 190, 364, 367, 395

Pilsener Brauwasser 174, 179, 193
Pilsener Malz 185
Pilzkrankheiten 21, 23
Pior 8
Piperazinringe 203, 204
Plasmaeiweiß 57
Plasmamassen 62, 199
Plasmolyse 245, 247, 250
Platin 465
Plattenkultur 400
Pollen 118
Polyamylose 266
Polynukleotidasen 231
Polypeptide 203, 204, 205, 212, 213, 214, 221, 222, 227, 238, 249, 357
Polyosen 446, 447
Polymerisation 266, 268
Polyphenole 470
Pombebier 1
Pombehefe 274
Ponndorf-Hopfenausnutzung 410
Porter 171, 172
Posener Hopfen 104
Pottasche 169
Preisrichterverfahren 60
Preßhefe 347, 435, 436, 439
Preßsaft 432—34, 437, 438, 446, 471
Prokinase 224
Prolamine 211
Prolin 218, 245
Propionsäure 215
Protalbumosen 213
Protamine 211, 214, 218
Proteasen 222, 223, 225 bis 228, 237, 326, 433, 434, 473, 475
Proteide 210, 219
Proteine 201, 202, 204, 210, 212, 214, 216, 219, 222, 234, 246, 326
Proteinoide 210, 211
Proteosen 234
Provenienzeigenschaft 123
Prozent-Saccharometer 12
Pseudoperonospora 110
Pufferung 341, 342, 354, 359, 413
Pulque 1
Punktsumme 70
Puppen 21
Purinbasen 220, 245
Purine 231
Putze 42, 43
Pyridinbasen 220
Pyrogallol 465
Purpurogallin 465

Q.

Quellen 134, 136, 177
Quellzustand 28
Quellung 253, 254

R.

Raffinade 88, 89, 90, 95
Raffinase 450
Ranken 101, 103, 105, 106, 110, 116
Raumtrocknung 27
Raupen 109
Reben 106
Redukase (Reduktase) 444, 462, 463
Reife 50, 66, 291
Regenbrausen 145
Reihebrauen 10
Reinheit 69
Reinheitsgrad 476
Reinzuchtapparat 348, 349
Reinzuchthefe 132
Reis 51, 84, 85, 89, 248, 309
Reisstärke 252, 264
Reisert-Wasseraufbereitung 146, 165, 166
Reizstoffe 435, 437, 438, 439, 457
Reizwirkung 446, 455, 458
Reserveeiweiß 57, 199, 206
Retrogradation 263, 264, 265
Rheinwasser 180, 181, 193
Rhizinussamen 326, 327
Rhizom 106
Ribose 220, 246
Rieselanlagen 31, 32, 42, 66, 145
Röder-Hopfenausnutzung 418
Roggen 260, 438
Roggenstärke 252
Rohfrucht 280
Rohfruchtmaische 85
Rohzucker 87, 88, 97
Rohrzucker 86—96, 201, 250, 251, 252, 288, 294 bis 298, 445, 452, 453, 476
Rohrzuckerspaltung 445, 450, 451
Römer 7
Röntgen 204
Röstaroma 62, 251, 298
Röstmalz 443
Rote Spinne 107
Rotfärbung 120, 123, 365, 366
Rothopfen 104
Rottenburger Hopfen 104
Rüben 86, 87
Ruhrwasser 178, 193
Runen 11
Rußtau 109
Rutschmann-Hopfenausnutzung 418

S.

Saalewasser 182
Saat 47, 64
Saatgutausstellung 68
Saazer Hopfen 104, 360, 395, 404
Saazia-Darre 112
Saccharase, siehe Invertase
Saccharat 354
Saccharometer 12
Saccharomyces apiculatus 280
Saccharomyces exiguus 280
Saccharomyces Ludwigii 280, 309, 462
Saccharomyces Marxianus 280
Salbei 11
Salpetersäure 19, 193, 194, 195, 196
Salpetersaure Salze 176, 197
Salpetrige Säure 176, 193, 194, 195, 196
Salvatorbier 9
Salz-Aminosäure-Pepton-System 310
Salzsäure 90, 96, 195
Samenschale 295
Sandfiltration 140, 142, 161, 167
Sarzinen 244, 395, 401
Saturation 86
Saugluft 37, 38
Säureverfahren 159
Sechszeilige Gerste 44, 50, 51, 52
Seck-Hopfenausnutzung 418
Seedlings Hopfen 105
Seewasser 136, 177
Seidenfibroin 204
Seitzfilter 161
Sekretionsdiastase 283
Sekundabrode 8

Selbstreinigung 138
Selbsterwärmung 26, 120
Selchower-Gersten 49
Sellenscheidt-Filter 142
Serin 216
Serumalbumin 205, 208, 219
Serumglobulin 205, 219
Sesquiterpen 402
Siedepunkt 401, 402
Sieger-Preis-Wettbewerb 69
Silo 25, 31, 32—39, 42, 67
Sirup 87, 88, 91, 93, 94, 96
Skatol 219
Slama- u. Felix-Hopfenausnutzung 417
Sodahaltige Wässer 172, 176, 186
Sojabohne 327
Solekühlung 114
Sommergerste 44, 50, 51, 54, 61
Sorten 64
Sortenbau 75
Sorteneigenarten 49, 122, 123
Sortiermaschine 23
Sortierung 69, 70, 76, 82, 119
Spalter Hopfen 104, 360
Spätschnitt 106
Speckigkeit 60, 62, 79, 80
Speichelamylase 276, 309
Speicher 26, 31, 39
Spelzen 23, 24, 37, 48, 50, 52, 53, 54, 59, 73, 79, 149, 150, 183, 194, 197, 199, 201, 232, 299, 312, 315—322 331, 353
Spelzenfeinheit 48, 51, 54, 55, 71, 73, 76
Spelzengehalt 50, 51, 54, 61
Spermatolipase 325
Sperrigkeit 59
Sphaerotheca Castagnei 109
Sphaerotilus 137
Sphaerokristalle 262, 264
Spindel 116, 117, 118, 121, 360
Spinnmilbe 107
Sporangien 110
Spritzdächer 31
Spritzdüsen 146
Sprudel 136
Squarehead 78
Sulfate 186, 189, 190, 240, 342, 354, 425
Sulfatwässer 175, 177, 184, 185, 187, 189, 305, 306, 319, 333, 334, 335, 336, 339, 344
Sumpfgärung 313
Superphosphat 19
Suspensoide 257
Süßbier 96
Svalöfs Primus 50
Schade- u. Hans-Hopfenausnutzung 409
Schädlingsbekämpfung41
Schafgarbe 11
Schaumbildung 185, 187, 329, 388, 392, 426
Schaumgärung 345
Schaumhaltigkeit 247, 303, 317, 328, 329, 388, 391, 393, 417
Schecke-Hopfenausnutzung 420
Scheckigkeit 120
Scheelhase-Verfahren 142
Scheingallerte 257
Scheune 22
Schichtquellen 136
Schildchen 200, 289, 290, 291, 295, 296
Schimmel 23, 66, 67, 124, 149
Schimmelpilze 24, 53,111, 150, 228, 313, 320, 327, 360, 394, 444.
Schlammumwälzungsverfahren 157
Schlauchbier 346
Schleimpediokokken 395
Schlupfwespe 40
Schmelzpunkt 373, 376, 382, 383
Schnecke 37, 38
Schneider-Hopfenausnutzung 409, 410
Schnellfiltration 142
Schnitt 20, 291
Schröder und Rautert-Hopfenausnutzung 407
Schröter-Hopfenausnutzung 411
Schückher und Richter-Apparat 152
Schüttelrinne 37, 38
Schütthöhe 67
Schüttquellen 136
Schüttsches Rieselsystem 31, 32
Schüppchen 199
Schutzkolloid 208, 260, 450
Schutzstoffe 440
Schutzwirkung 281, 306
Schwad 21
Schwarzbrand 22
Schwarzkümmel 11
Schwarzspitzigkeit 53
Schwebestoffe 133, 140
Schwefel 206, 211
Schwefelhaltige Systeme 468
Schwefelkohlenstoff 43
Schwefelsäure 90, 195, 353, 359
Schwefelsäureester 262
Schwefelsaure-Magnesia 176
Schwefelung 112, 113, 115
Schweflige Säure 113, 195
Schweißinger-Hopfenausnutzung 416
Schwermetalle 207
Schwimmgerste 56
Schwitzen 23, 111, 292
Stäbchenbakterien 400
Stalagmometrische Methode 377
Stallmist 19
Stammhaus 8
Standardisierung 74, 75, 76
Standortfrage 101
Stangenröte 107, 120, 468
Stärkeabbau 186, 270, 272, 275—278, 284, 286 301, 302, 304, 305, 308, 309, 310
Stärkeaufbau 262, 291
Stärkegehalt 51, 52, 54, 61, 78, 79, 81, 199, 250, 251, 252, 279, 292
Stärkekleister 254, 255, 265, 276, 281, 288
Stärkekoagulation 257
Stärkekörner 85, 234, 252 262, 288, 290, 294, 302
Stärkelösung 258
Stärkemehl 252
Stärkemetallverbindungen 260
Stärkesirup 92—94, 97
Stärkeverflüssigung 255, 284, 286, 305
Stärkezucker 89, 90, 92, 93, 94, 95, 97, 311
Stärkezuckerfabrik 91
Stärkungsmittel 143
Statistik 126, 175
Staubbrand 22
Staubhefen 244, 245, 250, 350—52, 355, 458
Staubecken 138, 177

Steinbrauen 2
Steinecker, Freising und Heller - Hopfenausnutzung 407, 411, 412
Stellhefe 13, 344, 345, 347, 349, 456
Sterblichkeitsgrad 442, 453, 458
Sterilisation 161, 163
Stickstoff, siehe auch Eiweiß 24, 48, 52, 60, 78, 206, 238, 242, 264, 265, 357, 358, 391, 438
Stickstoffdüngung 19, 48, 49, 50, 52, 68, 78
Stickstoffgehalt, siehe Eiweißgehalt
Stickstoffringe 203, 204
Stout 171, 172
Streifenkrankheit 20, 22
Strontian-Verfahren 87
Streuglocken 31, 33
Streukegel 31
Stumpfheit 53

T.

Takaamylase (-diastase) 276
Talsperrenwasser 138
Tannin 248, 358, 367, 449
Tausendkorngewicht 52, 58, 59, 60, 69, 70, 71, 72, 74, 76, 80, 81, 82, 283
Tenne 42, 56, 59, 197, 299
Tennenführung 63, 297
Testa 199, 295, 468
Tetrapeptid 214
Teurer-Hopfenausnutzung 408
Thiosystem 469, 470
Thomasmehl 19
Thymin 220
Tiefbrunnenwässer 161
Tierische Schädlinge 39, 101, 103, 107, 113, 120, 306
Titrationsazidität 341, 342
Toluol 447—449, 452, 454, 457
Tonböden 16
Tonerde 148, 227, 229, 248, 287, 449, 455
Tonerdeadsorbat 447
Tonerdesilikate 18
Topftrockner 29
Torfschichten 196
Totreife 20, 54, 232
Tragrebe 116, 117
Transitorische Stärke 252
Translokationsdiastase 283
Traubenzucker 89, 91, 94, 95, 120, 313, 314, 453
Treber 208, 243, 250, 314, 323, 327, 338, 355, 413, 439
Trehalase 462
Triamylose 266
Trichite 253, 262
Trichterböden 31
Triebkraft 435, 436, 438, 439, 457
Trieuren 42
Trihexosan 267, 276
Trinkwasser 139, 174, 191, 194, 196
Triglyzerid 325
Tripeptid 203, 214
Trockenapparate 26, 28, 67, 111
Trockenbeizung 22
Trockenheitszustand 119
Trockenhefe 432—435, 441, 444, 445, 453, 461, 462, 470
Trocknen 26, 27, 102, 111, 113, 120, 292, 479
Trocknungskosten 30
Trommel 28
Trub 187, 243, 341, 354, 362, 384, 385, 390, 392, 413, 415, 420, 422, 443
Trypsin 204, 222, 230, 441, 447, 477
Tryptase 221—223, 226 bis 229, 237, 446, 462, 475
Tryptophan 218, 219, 246, 449, 450
Tryptophol 219
Tyndall-Kegel 256, 388
Typenbiere 173
Typenwässer 173, 174
Tyrosin 203, 218, 245, 450
Tyrosol 218

Ü.

Überkalken 170
Überreife 120, 232
Überweiche 23, 56, 65, 66

U.

Ultrafiltration 388
Ultramarin 87
Ultraviolette Strahlen 256, 263, 477
Umlagern 24, 35, 37, 43
Umpumpverfahren 154
Umschaufeln 24, 26, 40, 42, 43, 66, 67
Ungeziefer 41, 119
Ungezieferschäden 124
Untergäriges Bier 84, 89, 173, 197
Untergärige Hefen 246, 350, 432, 436, 439, 440, 441, 444, 446, 459, 460, 462
Untergärung 10, 244, 250
Urazyl 220, 245
Urease 231
Uridin 220
Urpektin 316, 317

V.

Vakuumapparate 90
Vakuumtrockner 30
Vakuumverfahren 148
Valeriansäure 359, 374, 375, 382
Valin 216, 245
Verfärbung 365, 469
Vergärungsgrad 185, 273, 274
Verharzung 370, 373, 374, 375, 378, 382, 383, 402
Verkleisterung 85, 86, 253, 254, 302, 305
Verunreinigungen (Gerste, Weizen) 52, 55, 76, 82
Verwerfungsquellen 136
Verzuckerung 21, 55, 66, 85, 89, 90, 92, 285, 286, 293, 303, 305, 308, 309
Verzuckerungstemperatur 266, 277, 302, 304
Verzuckerungsvermögen 281
Verzuckerungszeit 304, 308
Vierzeilige Gerste 44, 50, 51
V. L. B. 175, 177
Virulenz 194
Viskosität 207, 254, 255, 257, 258, 317
Viskoseseide 313
Vollmundigkeit 247
Vollreife 54, 107, 118, 120, 232, 233, 249
Voran-Wasseraufbereitung 147, 165
Vorblatt 103, 116, 117, 118, 121, 122
Vorfrucht 19
Vormaischen 240, 336, 354
Vorwärmer 151, 152, 158

W.
Wacholder 11
Wachs 356, 367, 375, 392, 416
Warburgsche Theorie 464, 467
Warmweiche 57, 299
Warschauer Topf 33, 35
Wasser-Aufbereitungsverfahren, allgemein 139—149
Wasser-Aufbereitungsverfahren, Brauerei 150 bis 163
Wasser-Aufbereitungsverfahren, Kesselspeisen 163—168
Wasser-Aufbereitungsverfahren, Mälzerei 149 bis 150
Wasser als Brauwasser, siehe Brauwasser
Wasserstoffionenkonzentration 248, 341, 386 bis 390, 396, 422, 454, 475
Wasserstoffsuperoxyd 150, 477
Websky's Silesia 50
Weiche 23, 42, 52, 54, 57, 58, 66, 149, 186, 192, 194, 197, 297, 319, 321, 322
Weichgrad 235, 299, 301
Weichstock 320
Weichwasser 149, 194, 197, 299, 318
Weichzeit 58, 301
Weiche Wässer 175, 177, 188, 190, 319, 322, 345, 355
Weichharz, siehe Harz (Hopfen)
Weinsäure-Kur 458
Weißbierbrauerei 77, 78, 197, 329, 395, 469
Weizen 4, 9, 72, 77—81, 208, 226, 232, 233, 237, 252, 260, 283, 315
Weizenfett 323
Weizenmalz 77, 322, 329, 469
Weizenmehl 441
Weizenstärke 85, 252, 259, 264
Wermut 11
Weserwasser 177, 181, 193
Weymar-Hopfenausnutzung 409
Wiener Brauwasser 177, 193
Windschlag 120, 359, 468
Wintergerste 50, 51, 52, 54, 61, 321
Witterungsverhältnisse 47, 103, 118, 122
Würfelzucker 88
Wurzelgewächs (-keim) 55, 62, 200, 236, 249, 290, 292, 294, 296, 299, 300, 301
Wyatt-Hopfenausnutzung 416

X.
Xanthoproteinreaktion 209, 218
Xylan 314, 315

Z.
Zapfen 107, 117, 118, 119, 121, 123
Zapfenblätter 116, 330
Zapfenspindel 116
Zapfenstiel 116,
Zapfenverlaubung 122
Zein 211
Zeitwert 451, 453, 476
Zellatmung 467, 469, 470
Zellform 244
Zellgift 467
Zellkern 264
Zellobiase 315, 316
Zellobiose 314—316
Zellulase 313
Zellulose 28, 51, 201, 312, 313, 314, 316, 356
Zeolithe 18, 166
Zikaden 109
Zinkhydroxyd 455
Zitronensäure 356, 359, 360
Zucker 87, 90, 91, 93, 98, 201, 238, 248, 252, 269, 270, 273, 274, 288, 294, 296, 297, 298, 300, 352, 356, 427, 433, 463, 467, 470
Zuckerabbau (-spaltung) 428, 431, 433, 470, 472
Zuckerbildung 85, 294, 304
Zuckergehalt 86, 90, 95, 301
Zuckerkräusen 89, 93
Zuckerkulör 91, 96, 97, 98
Zuckerrohr 86
Zuckerspindel 12
Zunft 8
Zweienzymtheorie 285
Zweizeilige Gerste 18, 44, 76
Zwiebelgeruch 124
Zymase 275, 353, 431, 433, 435, 436, 437, 438, 440, 441, 443, 444, 461, 462, 463, 472, 473
Zymasegift 226, 440, 441, 442
Zymogen 446, 479
Zymoide 478
Zymolabile Bindungsform 230
Zymostabile Bindungsform 230
Zysteinpeptid 468
Zystin 206, 217
Zytase 315, 316
Zythus 6, 7
Zytosin 220, 245, 246

POLITECHNIKA ŁÓDZKA
Zakład Technologii Spi... i Brożdży
Łódź, ... Nr 171/173
...ow. 242

Pareys Bücherei für chemische Technologie

Herausgegeben von Professor Dr. F. Hayduck in Berlin

Band I:

Chemische Technologie der Fette und Öle

Von Dr. K. H. Bauer, Professor an der Universität Leipzig

Mit 48 Textabbildungen / In Ganzleinen gebunden Rm. 24.—

„Das Buch bespricht zunächst die Gewinnung der Pflanzenfette und der tierischen Fette, dann folgt eine chemische Charakterisierung der einzelnen Bestandteile der Fette und Öle. Einen breiten Raum nimmt die Besprechung der Untersuchungsmethoden ein, die Rohfettuntersuchung, chemische und physikalische Prüfungen enthält. Der spezielle Teil behandelt 29 trocknende Öle, 26 nichttrocknende Öle, 14 tierische Fette. Der technologische Teil ist den Verfahren der fettverarbeitenden Industrien gewidmet. Das hervorragend ausgestattete Buch hat eine ungeheure Fülle von Material in übersichtlicher Form zusammengefaßt und wird jedem, der in diesem weitverzweigten Gebiete zu tun hat, ein sicherer Führer sein." *(Chemische Novitäten.)*

Band II:

Chemie des Brauwesens

Von Dr. Heinrich Lüers

Professor an der Technischen Hochschule in München.

In Ganzleinen gebunden Rm. 24.—

„Ein ausgezeichneter umfassender Überblick über den Stand unseres heutigen Wissens. Das allen Ansprüchen genügende Werk beginnt mit einem allgemeinen Teil, in dem die Chemie der Kohlehydrate, Eiweißkörper, Fette, Enzyme und Vitamine behandelt werden, und legt damit den Grund zum speziellen Teil der Chemie des Brauwesens, in welchem die Zusammensetzung der Rohmaterialien, die chemischen Vorgänge in der Mälzerei, im Sudhaus und im Gärkeller behandelt werden, um sich schließlich mit den Eigenschaften und der Zusammensetzung des fertigen Bieres zu befassen. Das Buch ist fesselnd und trotz der Kompliziertheit der Materie leicht faßlich und anschaulich geschrieben; es ist ein unentbehrlicher Ratgeber für den Studierenden sowohl als auch für den Gärungsfachmann, der sich die Fortschritte der chemischen Forschung zunutze machen will." *(Chemiker-Zeitung.)*

Band III:

Lehrbuch der Essigfabrikation

Von Dr. H. Wüstenfeld

Leiter der Versuchsanstalt der Essigfabrikanten im Institut für Gärungsgewerbe zu Berlin.

Mit 118 Textabbildungen / In Ganzleinen gebunden Rm. 28.—

„Wüstenfelds Werk trachtet vor allem, die wissenschaftlichen Grundlagen der Essigfabrikation klarzulegen, um in dieser Hinsicht dem erfahrenen Praktiker als Berater dienen zu können. Es behandelt die Essigfabrikation umfassend und von durchaus modernen Gesichtspunkten aus und ist daher für jeden, der sich mit der Essiggärung befaßt, sei es als Wissenschaftler oder Praktiker, unentbehrlich." *(Die deutsche Essigindustrie.)*

VERLAG PAUL PAREY / BERLIN SW 11 / HEDEMANNSTR. 28/29

Illustriertes Brauerei-Lexikon

Begründet von **Max Delbrück**

Zweite, neubearbeitete Auflage

Unter Mitwirkung von Dr. **G. Bode**, Dipl.-Ing. **H. Gesell**, Dr. **H. Haehn**, Professor Dr. **P. Lindner**, Dr. **O. Neumann**, Dr. **W. Rommel**, Professor Dr. **F. Schönfeld**, Geh. Reg.-Rat Dr. **A. Schrohe**, Dr. jur. **H. Schulze-Besse**, Dr. **F. Stockhausen**, Professor Dr. **W. Völtz**, Professor Dr. **W. Windisch** herausgegeben von

Professor Dr. **F. Hayduck**
Direktor des Instituts für Gärungsgewerbe zu Berlin

Mit 100 Bildnissen und 601 Textabbildungen
Zwei Bände. In Halbleder gebunden Rm. 54.—

„Ein stattliches Werk, auf das seine Autoren stolz sein dürfen. Der Fachmann findet über alles, was ihn interessiert, klare gedrängte Auskunft, ohne das weitverstreute Schrifttum durchsehen zu müssen. Ganz ausgezeichnete Abbildungen unterstützen den Text. Es ist dem „Brauerei-Lexikon" in seinem neuen Gewande nur zu wünschen, daß es eine recht große Verbreitung in deutschen Landen und darüber hinaus finden möge. Dem Wissensdurstigen soll und wird es rasch und bequem Belehrung verschaffen, ins Ausland hinaus möge es Kunde von deutschen Arbeitsfleiß, deutscher Gründlichkeit und Schaffenskraft tragen."

(Prof. Dr. Lüers in der „Tageszeitung für Brauerei".)

Grundriß der Bierbrauerei

Von Dr. **C. J. Lintner**

Geh. Hofrat, Professor an der Technischen Hochschule, München

Sechste Auflage

Völlig neu bearbeitet von Dr. **Heinrich Lüers**

Professor an der Technischen Hochschule in München

Mit 40 Textabbildungen

In Ganzleinen gebunden Rm. 6.50

„Lüers hat das im Umfang vergrößerte Werk in klarer, knapper Sprache und frei von jeder Einseitigkeit völlig neu bearbeitet. Nur die Grundeinteilung ist dieselbe geblieben und das Streben, das Wesentliche der Bierherstellung zu schildern. Neueste wissenschaftliche Erkenntnisse sind verarbeitet, technische Neuerungen geschildert. Der neue Lintner-Lüers bietet soviel Anregendes und soviel Beherzigenswertes, daß er wohl bald auf jedem Arbeitstisch des Brauers liegen wird. Jeder Brauereileiter sollte das Buch seinen Angestellten schenken und seine dauernde Benutzung empfehlen."

(Dr. G. Bode in der „Tageszeitung für Brauerei".)

VERLAG PAUL PAREY / BERLIN SW 11 / HEDEMANNSTR. 28/29

Brauerei-Maschinenkunde

Von Professor W. Goslich und Dr.-Ing. K. Fehrmann

Zwei einzelne käufliche Bänd. Gesamtpreis gebunden Rm. 32.—

Erster Band:

Kraft- und Wärmewirtschaft

Vierte Auflage. Neubearbeitet von K. Fehrmann

Mit 110 Textabbildungen. Gebunden Rm. 20.—

Zweiter Band:

Die Arbeitsmaschinen

Von K. Fehrmann

Mit 288 Textabbildungen. Gebunden Rm. 12.—

Die großen Fortschritte des Maschinenwesens im modernen Brauerei- und Mälzereibetriebe zwingen jeden Fachmann, sich mit der Technik dieses Gewerbes genau vertraut zu machen und alle Neuerungen zu verfolgen. Ein zuverlässiger Führer und Berater hierfür ist das ausgezeichnete Lehr- und Nachschlagebuch von Goslich-Fehrmann, das für den Praktiker wie Studierenden von gleichem Nutzen ist. Der Betriebsleiter, Maschinentechniker und Braumeister finden in dem Werke alles, was sie von der Kraft-, Wärme- und Kälteversorgung und den Arbeitsmaschinen im Brauerei- und Mälzereigewerbe wissen müssen, durch vorzügliche Abbildungen besonders veranschaulicht.

Maschinen-Kontrolle und Maschinen-Betriebsführung

in den Gärungsgewerben

Von Dr.-Ing. Karl Fehrmann

Zweite, erweiterte Auflage

Mit 151 Textabbildungen. Gebunden Rm. 12.—

Der „Fehrmann" ist nicht nur ein ungemein nützliches, sondern direkt ein notwendiges Werk für alle Betriebe der Gärungsgewerbe. In übersichtlicher und leicht verständlicher Form behandelt er alles, was der Brauerei- und Brennerei-Ingenieur wie der technische Betriebsleiter und der Studierende in den Gärungsgewerben von der Behandlung und der Bedienung der Maschinen wissen müssen.

VERLAG PAUL PAREY / BERLIN SW 11 / HEDEMANNSTR. 28/29

Tageszeitung für Brauerei

Mälzerei, Hopfenhandel. Brauerei- und Kellereimaschinenindustrie :: Eigentum des Vereins: Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin :: Offizielles Organ des Deutschen Brauer-Bundes u. a. m.

Erscheint täglich, außer Montag

Ausgabe A (Mit Wochenschrift für Brauerei) monatlich Rm. 3.—
Ausgabe B (Ohne Wochenschrift für Brauerei) monatlich Rm. 1.90

Die im 28. Jahrgang erscheinende „Tageszeitung für Brauerei" vertritt die wirtschaftlichen Interessen der deutschen Brauindustrie und der mit ihr zusammenhängenden Industrie- und Handelszweige. Bekannte Fachmänner dieser Gewerbe sowie Autoritäten auf dem Gebiete der Steuer- und Wirtschaftspolitik, Gesetzgebung und Verwaltung zählen zu ihren Mitarbeitern. Infolge ihres gediegenen, vielseitigen Inhaltes steht die „Tageszeitung für Brauerei" seit langem an erster und führender Stelle.

Wochenschrift für Brauerei

Eigentum und Organ der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin :: Organ der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München

Erscheint wöchentlich einmal

Bezugspreis monatlich Rm. 1.50

Die „Wochenschrift für Brauerei" erscheint im 47. Jahrgang. Sie gibt die technisch-wissenschaftliche Entwicklung des Brauwesens wieder. Die in ihr veröffentlichten Originalabhandlungen und Referate der namhaftesten Gelehrten, Forscher und Praktiker unterrichten den Technologen und Fachmann über alle Fortschritte auf dem Gebiete des Brauwesens.

Probenummern unberechnet.

VERLAG PAUL PAREY / BERLIN SW 11 / HEDEMANNSTR. 28/29