

Aus dem Institut für Lebensmittelchemie beim Magistrat von Groß-Berlin
(Direktor Dr. R. ENGST)

Bemerkungen zur Bieranalyse — unter besonderer Berücksichtigung des refraktometrischen Verfahrens

R. ENGST und W. RAFFKE

Nach der Anlage D zum Biersteuergesetz vom 1. 1. 1939 wird der Stammwürzegehalt der Biere nach dem refraktometrischen Verfahren oder nach dem Destillationsverfahren ermittelt. Ersteres wird als Aussonderungsverfahren bezeichnet, während für Schiedsanalysen in jedem Falle das Destillationsverfahren vorgesehen ist. Diese Festlegungen wurden sinngemäß in die zur Zeit gültige TGL* 4845:1 „Bier“ vom 1. 9. 1955 übernommen und sind demzufolge auch heute noch in der DDR verbindlich.

Die refraktometrische Bieranalyse macht sich die Tatsache zunutze, daß Alkohol- und Extraktgehalt der Biere in gesetzmäßiger Weise einerseits die Lichtbrechung am Prisma (Refraktion) und andererseits die Dichtezahl des Bieres beeinflussen. Beide physikalischen Größen gehorchen der TABARIÉschen Regel. Der Meßvorgang ist folgender.

Das von PULFRICH entwickelte Eintauchrefraktometer wird mit destilliertem Wasser bei 20 °C genau geeicht. Danach wird das entkohlensäuerte Bier in den Meßbecher gefüllt und mit eingetauchtem Prisma auf genau 20 °C temperiert. Der durch Totalreflexion gebildete Halbschatten ergibt die an einer Skala abzulesenden Skalenteile. Mit Hilfe eines Thermoaräometers wird die Dichtezahl 20°/4° ermittelt. Die Bestimmung braucht im Gegensatz zur Refraktion nicht genau bei 20 °C durchgeführt zu werden. Eine Korrekturtabelle gestattet die Umrechnung des abgelesenen Wertes auf 20 °C¹. GERUM-WISSNER z. B. fixieren die refraktometrischen und aräometrischen Meßergebnisse in zwei Punkten auf zwei Leitern eines Fünf-Leiter-Nomogramms. Diese beiden Punkte werden mit einem „Ableselineal“ verbunden. Die Schnittpunkte mit den übrigen drei Leitern gestatten dann die Feststellung, wie hoch Alkohol-, Extrakt- und Stammwürzegehalt in g/100 g = Gew. % des Bieres sind.

Die ersten Versuche, die Refraktometrie der Bieranalyse nutzbar zu machen, gehen auf STEINHEIL² zurück, mit dessen Methode sich SCHWARZ³ später beschäftigte. Die meßtechnische Grundlage für die Einführung der refraktometrischen Bieranalyse in die Praxis war mit der Erfindung des Refraktometers durch ABBE und insbesondere des Eintauchrefraktometers durch PULFRICH gegeben. Seitdem wurden immer wieder Formeln und Tabellen veröffentlicht, die den Zusammenhang zwischen Brechungs-

* Technische Güte- und Lieferbedingungen (Staatlicher Standard).

¹ Druckschrift CZ 32-G 131-1, VEB Optik Carl ZEISS, Jena (Anleitung für die Best. v. Extrakt-, Stammwürze- u. Alkoholgehalt in Bier).

² STEINHEIL, K. A., Allg. Wiener polyt. J. 1843, Nr. 153.

³ SCHWARZ, H., Dingers polytechn. J. 1887, S. 230.

zahl und Dichtezahl einerseits und Alkohol- und Extraktgehalt andererseits wiedergeben sollen. Erinnert sei an die ACKERMANNsche Rechenscheibe⁴, die Formeln von BARTH⁵, das Netzdiagramm von LÖWE⁶ und schließlich die Formeln von LEHMANN und GERUM⁷, die in Deutschland lange als gültige Grundlage der refraktometrischen Bieranalyse angesehen wurden und heute zum Teil noch als solche gelten. Diese Formeln wurden später von K. SCHRAFFSTETTER⁸ zur Aufstellung von Tabellen benutzt, die sich jedoch auf die heute überholten Meßtemperaturen von 15 °C für die Dichte und von 17,5 °C für die Refraktion beziehen. GERUM und WISSNER⁹ rechneten schließlich die ursprünglichen Formeln auf die anerkannten Meßtemperaturen von 20 °C um und entwarfen ein Nomogramm, das in der Praxis verwendet wird und bei uns als amtlich anerkannte Grundlage der refraktometrischen Bieranalyse gilt^{10, 11}.

Beim Destillationsverfahren werden die flüchtigen (Destillat) und nichtflüchtigen Bestandteile (Extrakt) des Bieres getrennt und die Tauchgewichtsverhältnisse von Destillat und Extrakt nach Auffüllen auf ein vorgeschriebenes Volumen bestimmt. Die ermittelten Werte stehen in direkter Beziehung zum Alkohol- und Extraktgehalt. Die Bestimmung wird im einzelnen wie folgt ausgeführt:

Die Bierprobe wird zunächst durch zwanzigmaliges Hin- und Hergießen und anschließendes Filtrieren von Kohlensäure befreit. Von dem so behandelten Bier wird das Tauchgewichtsverhältnis $\tau_L \frac{20}{20}$ bestimmt.

75 ml des entkohlensäurten Bieres werden in einen Rundkolben gebracht und 50 ml in ein geeichtes Pyknometer abdestilliert. Es wird das Tauchgewichtsverhältnis des Destillates wie üblich ermittelt und anhand dessen aus einer Tabelle¹² der Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten abgelesen. Aus diesem Alkoholgehalt wird mit Hilfe folgender Formel der Alkoholgehalt des Bieres berechnet:

$$A = \frac{D \times d}{75 \times \tau_L \frac{20}{20}}$$

Dabei bedeuten A = Alkohol (Gew.%)

D = Gewicht des Destillates (g)

d = Alkoholgehalt des Destillates (Gew.%)

75 = eingemessene Menge Bier (ml)

$\tau_L \frac{20}{20}$ = Tauchgewichtsverhältnis des entkohlensäurten Bieres.

50 ml des entkohlensäurten Bieres — man nimmt zweckmäßig hierzu den Inhalt des Pyknometers, in dem das Tauchgewichtsverhältnis des Bieres bestimmt wurde — werden in einer Schale

⁴ ACKERMANN, E., Z. ges. Brauwes. 26, 441 (1903) und 28, 33 (1905).

⁵ BARTH, Gg., Z. ges. Brauwes. 28, 305 (1905).

⁶ LÖWE, F., Z. ges. Brauwes. 29, 449 (1906).

⁷ LEHMANN, G. u. F. GERUM, Z. Unters. Lebensmittel 28, 392 (1914) und 31, 184 (1916).

⁸ SCHRAFFSTETTER, K., Tabellen für die Bieranalyse, Verlag F. Carl, Nürnberg (1938).

⁹ GERUM, F. u. F. WISSNER, Nomogramm.

¹⁰ NEBE, W., Jenaer Rundschau 4, 119 (1959).

¹¹ NEBE, W., Lebensmittel-Ind. 7, 75 (1960).

auf dem Wasserbad zur Entfernung des Alkohols eingeengt. Der Rückstand wird in das gleiche Pyknometer gefüllt und das Tauchgewichtsverhältnis in üblicher Weise bestimmt. Mit dem ermittelten $r_L \frac{20}{20}$ ist aus einer Tabelle¹² der Extraktgehalt in g/100 g abzulesen.

Die Berechnung des Stammwürzegehaltes in Gew. % (St) erfolgt nach der BALLINGSchen Formel:

$$\text{St} = \frac{100 (E + 2,0665 A)}{100 + 1,0665 A}.$$

Dem Destillationsverfahren wird die größere Zuverlässigkeit zuerkannt. Auf das refraktometrische Verfahren wird jedoch nicht verzichtet, da es einfach und schnell zu Analysenergebnissen führt und somit für Betriebs- und Serienanalysen geeignet ist. Die Genauigkeit wurde im allgemeinen als ausreichend angesehen, wenn sich auch in letzter Zeit die Stimmen mehrten, die Zweifel laut werden lassen.

Auf die Unzulänglichkeiten des Nomogramms, die wenigstens teilweise dadurch bedingt sein dürften, daß GERUM und LEHMANN zur Aufstellung ihrer Formel fast nur Analysen von Bieren mit Stammwürzegehalten von 7,5 bis 14% berücksichtigt hatten, wurde mehrfach in der Literatur hingewiesen. SIEGFRIED¹³ fand refraktometrisch für Biere über 12% Stammwürze zu hohe und unter 12% zu niedrige Werte. Entsprechendes stellte ROTHENBACH¹⁴ für Dünnbieren der Kriegszeit mit 3,5% Stammwürze fest, für die er durchweg eine zu geringe Stammwürze ermittelte. Inzwischen haben auch SCHILD und IRRGANG¹⁵ ausführliche Betrachtungen zur refraktometrischen Bieranalyse veröffentlicht, ebenfalls mit dem Ergebnis, daß die derzeit angewandten Formeln und das Nomogramm ungenau sind. Auf die Arbeit dieser beiden Autoren soll später eingegangen werden.

Bei der Durchführung von Bieranalysen in den Jahren 1954/55 in Leipzig und 1956/57 in Berlin stellten wir immer wieder auffällige Differenzen zwischen Destillations- und Refraktionsverfahren bei der Anwendung des Nomogramms nach GERUM-WISSNER fest, über die der eine von uns bereits 1957 berichtet hat¹⁶. Diese Feststellungen ließen berechtigte Zweifel an der Zuverlässigkeit des Nomogramms erstehen.

Es sollte daher versucht werden:

1. das Ausmaß der Abweichungen refraktometrischer Bieranalysen von der pyknometrischen Destillation zu ergründen;
2. im Rahmen vergleichender Studien Vorschläge zur Verbesserung der refraktometrischen Bieranalyse zu unterbreiten;
3. die Einflüsse des Rohstoffeinsatzes bei der Bierbereitung zu überprüfen.

¹² RAUSCHER, K., *Unters. v. Lebensmitteln* Bd. II, Fachbuchverl. Leipzig (1956) Tab. 1, 403 ff. und Tab. 4, 418 ff.

¹³ SIEGFRIED, H., *Schweiz. Brauerei-Rdsch.* 13. (1932).

¹⁴ ROTHENBACH, E. F., *Wschr. Brauerei* 1943, Nr. 2.

¹⁵ SCHILD, E. u. G. IRRGANG, *Brauwissenschaft* 9, 314 (1956).

¹⁶ RAFFKE, W., *Mittbl. d. GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie* 12, 60 (1958).

Versuchsteil

Es wurden 40 Vollbiere und 54 Starkbiere nach dem Destillationsverfahren und zusätzlich refraktometrisch unter Verwendung des Nomogramms von GERUM-WISSNER auf ihren Alkohol-, Extrakt- und Stammwürzegehalt untersucht. Die Ergebnisse sind in den nachstehenden Tab. 1 und 2 (S. 956 und 957) niedergelegt.

Die gesammelten Erfahrungen bezüglich der methodischen Differenzen veranlaßten uns, eine Korrektur des Nomogramms in Erwägung zu ziehen. Die refraktometrische Analyse und Auswertung nach GERUM-WISSNER hatte bei Voll- und Starkbieren fast ausschließlich zu hohe Werte ergeben. Die Abweichungen betrugen für Biere von 8,9 bis 11,2% Stammwürze beim Alkoholgehalt im Durchschnitt + 0,10 Gew.%, beim Extraktgehalt im Durchschnitt + 0,12 Gew.% und beim Stammwürzegehalt im Durchschnitt + 0,24 Gew.%. Für die Biere von 14,1 bis 16,6% Stammwürze betrugen die Abweichungen im Durchschnitt beim Alkoholgehalt + 0,22 Gew.%, beim Extraktgehalt + 0,24 Gew.% und beim Stammwürzegehalt + 0,46 Gew.%.

Auf Grund dieser Feststellungen haben wir in den für Voll- und Starkbiere infragekommenden Teilen der einzelnen Leitern des Nomogramms eine provisorische Korrektur vorgenommen, über die wir bereits berichtet haben¹⁶. Sie bewirkte eine Verschiebung der Skalen nach rechts.

Zusammenstellungen über Voll- und Starkbieranalysen haben wir inzwischen Herrn Dr. NEBE vom VEB Carl Zeiss, Jena, für eine Neubearbeitung des Nomogramms zur Verfügung gestellt. Nunmehr liegt dieses verbesserte Nomogramm vor, das unter teilweiser Bezugnahme auf unsere Analysenwerte vom VEB Carl Zeiss veröffentlicht wurde^{10, 11} (siehe Abb. 1, S. 958).

Nach Angaben von NEBE¹⁰ ist bei 41 Bieren (7,5—12%) der mittlere Fehler — 0,04 % Stw., bei 2 Bieren ist der Fehler > 0,2 Gew.%.

Bei 52 Bieren (14—17% Stw.) beträgt der mittlere Fehler + 0,09 Gew.%. Bei 18 Bieren war der Fehler > 0,2 Gew.% und bei 7 Bieren > 0,3 Gew.%.

Unabhängig von unseren Bemühungen haben sich SCHILD und IRRGANG¹⁵ mit den Mängeln des Nomogramms und der refraktometrischen Bieranalyse befaßt und abgeänderte Formeln für die Berechnung von Alkohol- und Extraktgehalten bei der refraktometrischen Bieranalyse aufgestellt. Ihre Überlegungen führten zu Gleichungen 2. Grades, die sie für die Anwendung in der Praxis in Gleichungen 1. Grades umwandelten (Abänderung einzelner Bereiche der Parabel durch Anlegen einer Ausgleichsgeraden). Sie kommen somit zu folgenden Formeln.

$$\begin{aligned} \text{Für Vollbiere:} \quad A &= 0,2965 R_0 - 0,2958 L - 0,07 \\ E &= 0,1235 R_0 + 0,1260 L + 0,17 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Für Starkbiere:} \quad A &= 0,2984 R_0 - 0,2984 L - 0,16 \\ E &= 0,1174 R_0 + 0,1301 L + 0,28 \\ R_0 &\hat{=}\text{ ermittelte Refraktion} - 15,00 \\ L &\hat{=}\text{ (s} - 1) \cdot 1000 \end{aligned}$$

Tabelle 1

Vollbier

Lfd. Nr.	Refr. Skt.	$\tau_L \frac{20}{20}$	Dichtezahl 20/4	Alkohol %		Extrakt %		Stammwürze %	
				Nomogr.	Dest.	Nomogr.	Dest.	Nomogr.	Dest.
1	37,6	1,0125	1,0107	3,02	2,93	4,67	4,52	10,50	10,25
2	37,1	1,0114	1,0096	3,18	3,08	4,48	4,32	10,62	10,34
3	41,3	1,0181	1,0163	2,47	2,21	5,83	5,75	10,65	10,08
4	36,9	1,0120	1,0102	2,94	2,92	4,52	4,40	10,22	10,12
5	37,7	1,0135	1,0117	2,74	2,64	4,81	4,65	10,11	9,83
6	38,1	1,0141	1,0123	2,70	2,70	4,94	4,79	10,15	10,08
7	36,7	1,0110	1,0092	3,18	3,14	4,38	4,22	10,52	10,36
8	35,9	1,0107	1,0089	3,05	2,95	4,24	4,08	10,10	9,86
9	36,9	1,0128	1,0110	2,74	2,74	4,63	4,52	9,91	9,89
10	36,5	1,0098	1,0080	3,49	3,42	4,21	4,08	10,91	10,75
11	36,0	1,0097	1,0079	3,35	3,26	4,13	4,00	10,60	10,38
12	38,8	1,0139	1,0121	2,95	2,79	5,00	4,85	10,72	10,31
13	38,4	1,0138	1,0120	2,86	2,79	4,93	4,87	10,50	10,33
14	38,0	1,0135	1,0117	2,84	2,73	4,83	4,73	10,32	10,08
15	39,8	1,0138	1,0120	3,27	3,17	5,11	4,95	11,45	11,13
16	36,8	1,0120	1,0102	2,92	2,84	4,50	4,38	10,16	9,95
17	37,7	1,0133	1,0115	2,80	2,76	4,78	4,68	10,21	10,09
18	35,9	1,0105	1,0087	3,10	2,91	4,21	4,13	10,20	9,83
19	36,3	1,0098	1,0080	3,43	3,32	4,19	4,08	10,78	10,57
20	36,5	1,0122	1,0104	2,78	2,70	4,50	4,35	9,89	9,65
21	39,2	1,0154	1,0136	2,64	2,52	5,24	5,16	10,38	10,09
22	36,7	1,0119	1,0101	2,93	2,88	4,48	4,35	10,15	9,98
23	36,9	1,0121	1,0103	2,93	2,85	4,54	4,40	10,20	9,99
24	38,8	1,0155	1,0137	2,50	2,45	5,19	5,09	10,04	9,89
25	38,8	1,0136	1,0118	3,03	2,98	4,96	4,85	10,83	10,67
26	37,7	1,0129	1,0111	2,94	2,84	4,73	4,61	10,41	10,17
27	37,4	1,0128	1,0110	2,86	2,81	4,68	4,60	10,22	10,10
28	36,6	1,0122	1,0104	2,81	2,70	4,50	4,38	9,95	9,68
29	34,4	1,0105	1,0087	2,67	2,57	4,01	3,90	9,18	8,97
30	36,6	1,0112	1,0094	3,10	2,95	4,40	4,25	10,38	10,03
31	37,4	1,0132	1,0114	2,75	2,58	4,73	4,62	10,05	9,70
32	37,0	1,0118	1,0100	3,03	2,98	4,51	4,40	10,39	10,23
33	38,6	1,0149	1,0131	2,61	2,52	5,09	5,03	10,16	9,96
34	37,5	1,0129	1,0111	2,88	2,78	4,70	4,62	10,28	10,06
35	38,1	1,0137	1,0119	2,80	2,65	4,89	4,78	10,35	9,97
36	36,2	1,0101	1,0083	3,30	3,13	4,19	4,08	10,55	10,22
37	36,1	1,0100	1,0082	3,32	3,17	4,17	4,03	10,52	10,24
38	36,9	1,0119	1,0101	2,99	2,85	4,50	4,40	10,30	9,99
39	36,5	1,0112	1,0094	3,06	2,94	4,38	4,30	10,30	10,07
40	36,0	1,0111	1,0093	2,96	2,87	4,30	4,17	10,00	9,80

Tabelle 2
Starkbier

Lfd. Nr.	Refr. Skt.	$\frac{20}{\tau_L 20}$	Dichtezahl 20/4	Alkohol %		Extrakt %		Stammwürze %	
				Nomogr.	Dest.	Nomogr.	Dest.	Nomogr.	Dest.
1	49,1	1,0161	1,0143	5,27	5,04	6,60	6,25	16,45	15,81
2	51,7	1,0223	1,0205	4,23	4,08	7,68	7,42	15,66	15,19
3	48,5	1,0193	1,0175	4,18	4,06	6,91	6,69	14,81	14,44
4	48,9	1,0189	1,0171	4,40	4,58	6,91	6,61	15,22	15,32
5	51,4	1,0193	1,0175	5,00	4,90	7,29	7,03	16,63	16,30
6	51,9	1,0197	1,0179	5,03	4,96	7,40	7,03	16,80	16,41
7	49,7	1,0197	1,0179	4,40	4,24	7,10	6,93	15,40	15,01
8	49,6	1,0202	1,0184	4,23	4,11	7,15	6,91	15,16	14,76
9	50,6	1,0193	1,0175	4,77	4,60	7,18	6,85	16,11	15,59
10	51,6	1,0194	1,0176	5,03	4,74	7,32	7,11	16,71	16,09
11	52,2	1,0221	1,0203	4,42	4,32	7,71	7,43	16,02	15,64
12	48,9	1,0193	1,0175	4,29	4,72	6,95	6,26	15,06	15,25
13	50,2	1,0197	1,0179	4,56	4,77	7,18	6,73	15,74	15,78
14	48,8	1,0161	1,0143	5,18	5,05	6,56	6,29	16,24	15,87
15	56,4	1,0276	1,0258	4,06	3,87	8,90	8,63	16,56	15,97
16	50,6	1,0195	1,0177	4,73	4,81	7,20	6,78	16,05	15,90
17	50,7	1,0182	1,0164	5,13	4,86	7,06	6,76	16,66	15,98
18	50,0	1,0195	1,0177	4,55	4,25	7,11	6,91	15,65	15,01
19	50,6	1,0204	1,0186	4,47	4,64	7,30	6,85	15,70	15,66
20	50,9	1,0212	1,0194	4,32	4,09	7,43	7,24	15,58	15,04
21	49,8	1,0186	1,0168	4,75	4,50	6,98	6,74	15,90	15,30
22	50,8	1,0194	1,0176	4,80	4,50	7,20	7,00	16,21	15,55
23	54,5	1,0260	1,0242	3,98	3,70	8,47	8,26	15,96	15,30
24	51,8	1,0198	1,0180	4,98	4,77	7,40	7,11	16,70	16,15
25	52,4	1,0218	1,0200	4,58	4,31	7,71	7,48	16,30	15,67
26	49,3	1,0188	1,0170	4,56	4,34	6,94	6,78	15,52	15,05
27	49,1	1,0175	1,0157	4,89	4,65	6,76	6,52	15,91	15,37
28	47,7	1,0158	1,0140	4,98	4,82	6,38	6,19	15,70	15,36
29	52,1	1,0215	1,0197	4,58	4,31	7,62	7,40	16,22	15,59
30	48,7	1,0181	1,0163	4,59	4,27	6,78	6,51	15,42	14,67
31	48,3	1,0198	1,0180	3,98	3,83	6,92	6,78	14,50	14,12
32	51,2	1,0192	1,0174	4,98	4,80	7,23	7,07	16,55	16,16
33	49,3	1,0190	1,0172	4,51	4,36	6,96	6,78	15,45	15,09
34	49,2	1,0189	1,0171	4,49	4,42	6,94	6,83	15,42	15,25
35	50,1	1,0200	1,0182	4,35	4,28	7,19	7,06	15,54	15,21
36	57,2	1,0274	1,0256	4,34	4,13	8,99	8,78	17,13	16,58
37	54,2	1,0247	1,0229	4,26	4,01	8,28	8,04	16,30	15,66
38	48,7	1,0190	1,0172	4,33	4,14	6,88	6,70	15,08	14,61
39	49,7	1,0190	1,0172	4,60	4,45	7,01	6,81	15,70	15,28
40	47,8	1,0160	1,0142	4,94	4,76	6,41	6,22	15,65	15,28
41	49,6	1,0207	1,0189	4,09	3,95	7,20	6,90	14,96	14,45
42	45,2	1,0128	1,0110	5,13	4,96	5,69	5,42	15,30	14,88
43	50,9	1,0201	1,0183	4,65	4,42	7,30	7,11	16,02	15,51
44	50,5	1,0190	1,0172	4,83	4,64	7,12	7,09	16,20	15,89
45	50,4	1,0198	1,0180	4,58	4,40	7,19	6,95	15,81	15,32
46	52,6	1,0218	1,0200	4,64	4,46	7,73	7,48	16,42	15,94
47	51,6	1,0196	1,0178	4,98	4,78	7,32	7,24	16,65	16,29
48	51,1	1,0205	1,0187	4,70	4,51	7,43	7,12	16,22	15,67
49	47,9	1,0162	1,0144	4,91	4,64	6,45	6,24	15,66	15,08
50	51,0	1,0193	1,0175	4,90	4,66	7,22	7,04	16,39	15,88
51	51,1	1,0190	1,0172	5,02	4,61	7,19	6,96	16,56	15,71
52	48,9	1,0161	1,0143	5,23	5,02	6,57	6,35	16,35	15,87
53	52,6	1,0219	1,0201	4,60	4,29	7,73	7,48	16,35	15,63
54	51,7	1,0221	1,0203	4,29	4,06	7,63	7,45	15,75	15,18

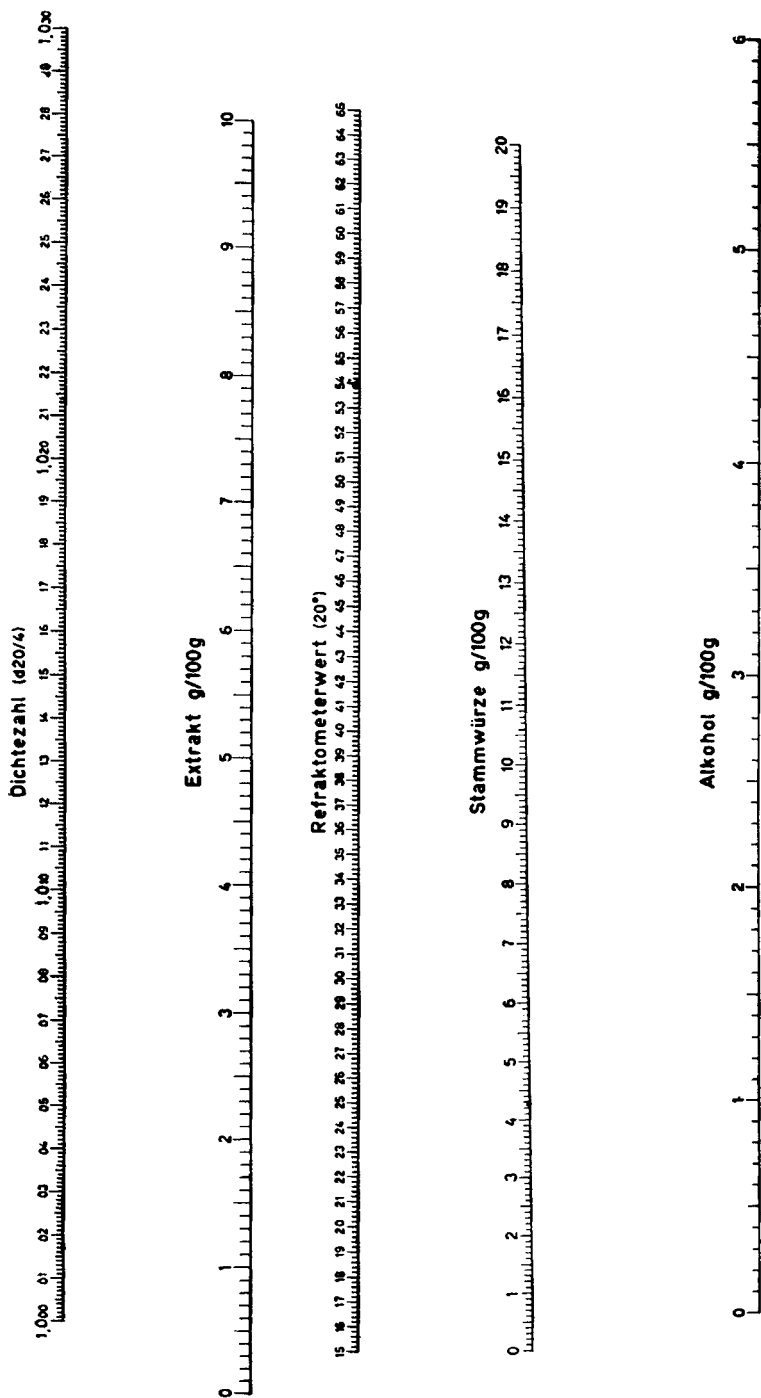


Abb. 1. Nomogramm zur refraktometrischen Bieranalyse

Bestimmung der Stammwürze nach BALLINGS Formel $St = \frac{(2 \cdot 0665 \cdot A + E) \cdot 100}{1 \cdot 0665 \cdot A + 100}$ (nach der Vorlage von J. GERUM und F. WISSNER neu bearbeitet von W. NEBE, Jena, Carl-ZEISS-Straße 1, 1958)

Die Autoren stützten sich auf 35 Beleganalysen, die eine gute Übereinstimmung der Refraktionsmethode mit der Destillationsmethode zeigen.

Wir haben seinerzeit die Anwendbarkeit der SCHILD-IRRGANGSchen Formeln für unsere Biere nur teilweise bestätigen können¹⁶. Nach Kenntnis des Nomogramms müssen wir feststellen, daß diese auch für unsere Verhältnisse unter gewissen Voraussetzungen brauchbar sind.

Um die Formeln richtig anzuwenden, ist es — entgegen den üblichen Berechnungen — erforderlich, nicht die Dichtezahl $20^{\circ}/4^{\circ}$, sondern das Tauchgewichtsverhältnis $\tau_L \frac{20}{20}$ einzusetzen*. Dieses muß mit dem Pyknometer ermittelt werden, oder man muß bei einer Spindelung des Bieres den ermittelten Wert um 0,00177 erhöhen. Das Problem wurde im Nomogramm nach SCHILD gelöst, indem in der oberen Leiter sowohl die Dichtezahlen $20/4$ als auch die Tauchgewichtsverhältnisse $\tau_L \frac{20}{20}$ angegeben wurden. Es sind so unerfreuliche Verwechslungen oder Mißverständnisse ausgeschlossen worden, da es nunmehr gleichgültig ist, ob die Dichtezahl $20/4$ mit der Spindel oder das Tauchgewichtsverhältnis $\tau_L \frac{20}{20}$ mit dem Pyknometer ermittelt wird.

Wie wichtig das Auseinanderhalten dieser beiden Größen ist, sei an dem Beispiel erläutert, das von SCHILD¹⁷ angegeben wurde. Der Verfasser schreibt:

„Spezifisches Gewicht $s_{20^{\circ}/4^{\circ}}$ = 1,0105

Refraktionszahl bei 20°C = 40,52

Nach den neuen Formeln von SCHILD und IRRGANG berechnet

A = 3,85% Ew = 4,87% p = 12,32%

Nach dem neuen Vollbier-Nomogramm

A = 3,85% Ew = 4,87% p = 12,32%

Berechnet man die Stammwürze aus A und Ew nach der BALLINGSchen Formel, so kommt ebenfalls p = 12,32% heraus.“

Bei der Nachrechnung mit Hilfe der angegebenen Werte erhält man jedoch für A = 4,39 Gew.% Ew = 4,64 Gew.% und p = 13,09 Gew.%.

* Die Verfasser SCHILD und IRRGANG verwenden noch die Bezeichnung „Spezifisches Gewicht“. Da jedoch ein Gewicht ermittelt und auf einen Vergleichskörper bei bestimmter Temperatur bezogen wird, handelt es sich bei dem für eine bestimmte Raumeinheit dargestellten Gewicht um keine für diese Raumeinheit spezifische Eigenschaft mehr, sondern um ein Tauchgewichtsverhältnis.

Der Ausschluß für Einheiten und Formelzeichen unterscheidet zwischen Dichtezahl und Dichteverhältnis.

Dichtezahl $\hat{=}$ Quotient der Dichte eines Stoffes bei t° zur Dichte des Wassers von 4°C .

Dichteverhältnis $\hat{=}$ Quotient der Dichte eines Stoffes bei t° bezogen auf die Dichte des Wassers bei t° .

Tauchgewichtsverhältnis ist die Bezeichnung für eine Wägung, bei welcher der zu wägende Körper in Luft „taucht“.

¹⁷ SCHILD, E., Brauwelt Ausg. B, 29, 495 (1960).

Tabelle 3

Stammwürze-Differenzen der refraktometrischen Verfahren
zum Destillationsverfahren (Vollbier)

Lfd. Nr.	Dest.	GERUM- WISSNER	Eigene Korrektur	NEBE	SCHILD- IRRGANG
1	10,25	+0,25	+0,03	—0,04	±0
2	10,34	+0,28	+0,06	+0,02	+0,06
3	10,08	+0,57	+0,35	+0,24	+0,24
4	10,12	+0,10	—0,12	—0,12	—0,12
5	9,83	+0,28	+0,06	+0,07	—
6	10,08	+0,07	—0,15	—0,18	—
7	10,36	+0,16	—0,06	—0,08	—0,06
8	9,86	+0,24	+0,02	+0,02	—
9	9,89	+0,02	—0,20	—0,21	—
10	10,75	+0,16	—0,06	—0,13	—0,06
11	10,38	+0,22	±0	—0,06	—0,08
12	10,31	+0,41	+0,19	+0,11	+0,16
13	10,33	+0,17	—0,05	—0,12	—0,08
14	10,08	+0,24	+0,02	±0	+0,02
15	11,13	+0,32	+0,10	—0,03	+0,05
16	9,95	+0,21	—0,01	—0,04	—
17	10,09	+0,12	—0,10	—0,11	—
18	9,83	+0,37	+0,15	+0,12	—
19	10,57	+0,21	—0,01	+0,05	—0,02
20	9,65	+0,24	+0,02	±0	—
21	10,09	+0,29	+0,07	+0,01	—0,01
22	9,98	+0,17	—0,05	—0,08	—
23	9,99	+0,21	—0,01	—0,04	—
24	9,89	+0,15	—0,07	—0,09	—
25	10,67	+0,16	—0,06	—0,15	—0,08
26	10,17	+0,24	+0,02	—0,16	—0,02
27	10,10	+0,12	—0,10	—0,15	—
28	9,68	+0,27	+0,05	±0	—
29	8,97	+0,21	—0,01	—0,02	—
30	10,03	+0,35	+0,13	+0,05	+0,12
31	9,70	+0,35	+0,13	+0,09	—
32	10,23	+0,16	—0,06	—0,12	—0,08
33	9,96	+0,20	—0,02	—0,06	—
34	10,06	+0,22	±0	—0,06	—0,04
35	9,97	+0,38	+0,16	+0,10	+0,11
36	10,22	+0,33	+0,11	+0,06	+0,13
37	10,24	+0,28	+0,06	+0,06	+0,09
38	9,99	+0,31	+0,09	+0,03	+0,06
39	10,07	+0,23	+0,01	—0,02	+0,01
40	9,80	+0,20	—0,02	—0,03	—

Tabelle 4

Stammwürze-Differenzen der refraktometrischen Verfahren
zum Destillationsverfahren (Starkbier)

Lfd. Nr.	Dest.	GERUM- WISSNER	Eigene Korrektur	NEBE	SCHILD- IRRGANG
1	15,81	+0,64	+0,16	+0,24	+0,41
2	15,19	+0,47	—0,01	+0,10	+0,16
3	14,44	+0,37	—0,11	+0,03	—
4	15,32	—0,10	—0,58	—0,46	—
5	16,30	+0,33	—0,15	—0,08	+0,11
6	16,41	+0,39	—0,09	±0	+0,16
7	15,01	+0,39	—0,09	+0,05	+0,12
8	14,76	+0,40	—0,08	+0,02	—
9	15,59	+0,52	+0,04	+0,13	+0,30
10	16,09	+0,62	+0,14	+0,23	+0,40
11	15,64	+0,38	—0,10	+0,04	+0,12
12	15,25	—0,19	—0,67	—0,54	—
13	15,78	—0,04	—0,52	—0,43	—0,32
14	15,87	+0,37	—0,11	—0,01	+0,16
15	15,97	+0,59	+0,11	+0,21	+0,25
16	15,90	+0,15	+0,33	—0,12	—0,10
17	15,98	+0,68	+0,20	+0,27	+0,42
18	15,01	+0,64	+0,16	+0,29	+0,39
19	15,66	+0,04	—0,44	—0,35	—0,23
20	15,04	+0,54	+0,06	+0,17	+0,26
21	15,30	+0,60	+0,12	+0,21	+0,37
22	15,55	+0,66	+0,18	+0,27	+0,43
23	15,30	+0,66	+0,18	+0,29	+0,35
24	16,15	+0,55	+0,07	+0,15	+0,31
25	15,67	+0,63	+0,15	+0,24	+0,36
26	15,05	+0,47	—0,01	+0,10	+0,20
27	15,37	+0,54	+0,06	+0,15	+0,28
28	15,36	+0,34	—0,14	—0,06	+0,09
29	15,59	+0,63	+0,15	+0,24	+0,36
30	14,67	+0,75	+0,27	+0,36	+0,48
31	14,12	+0,38	—0,10	±0	—
32	16,16	+0,39	—0,09	—0,01	+0,16
33	15,09	+0,36	—0,12	—0,01	+0,08
34	15,25	+0,17	—0,31	—0,23	—0,10
35	15,21	+0,33	—0,15	—0,01	+0,07
36	16,58	+0,55	+0,07	+0,17	+0,24
37	15,66	+0,64	+0,16	+0,26	+0,34
38	14,61	+0,47	—0,01	+0,09	—
39	15,28	+0,42	+0,06	+0,04	+0,15
40	15,28	+0,37	—0,11	±0	+0,15
41	14,45	+0,51	+0,03	+0,14	—
42	14,88	+0,42	—0,06	+0,02	+0,33
43	15,51	+0,51	+0,03	+0,11	+0,24
44	15,89	+0,31	—0,17	—0,08	+0,06
45	15,32	+0,49	+0,01	+0,10	+0,23
46	15,94	+0,48	±0	+0,08	+0,21
47	16,29	+0,36	—0,12	—0,04	+0,13
48	15,67	+0,55	+0,07	—0,02	+0,16
49	15,08	+0,58	+0,10	+0,21	+0,34
50	15,88	+0,51	+0,03	+0,12	+0,27
51	15,71	+0,85	+0,37	+0,49	+0,61
52	15,87	+0,48	±0	+0,05	+0,23
53	15,63	+0,72	+0,24	+0,35	+0,47
54	15,18	+0,57	+0,09	+0,19	+0,27

Setzt man aber für $L = 10,5$ den für die Formeln nötigen, um 0,00177 erhöhten Wert $L = 12,3$, so sind die berechneten Werte mit den nach dem Nomogramm ermittelten tatsächlich identisch.

Es ist daher u. E. erforderlich, bei den Angaben der Formeln die Bezeichnung L als

$$L \triangleq \left(\tau_L \frac{20}{20} - 1 \right) 1000$$

zu erläutern, da sonst Fehler dadurch auftreten können, daß für L wie üblich die gespindelte Dichtezahl $20/4$ eingesetzt wird.

Die SCHILDSchen Nomogramme verfügen über eine große Ablesegenauigkeit, sind aber in ihrer Anwendung begrenzt. Nach der Gebrauchsanweisung ist für Biere von 11 bis 14% Stammwürze ein Vollbiernomogramm und für Biere über 16% Stammwürze ein Starkbiernomogramm vorgesehen. Die Stammwürzeskalen erfassen Bereiche von 10 bis 16 bzw. 15 bis 22%. Es werden unterschiedliche Werte erhalten, wenn Biere mit einem Stammwürzegehalt zwischen 15 und 16%, wie sie bei uns vorkommen können, einmal im Vollbier- und einmal im Starkbiernomogramm abgelesen werden.

Die von uns gemäß Tab. 1 und 2 wiedergegebenen Bieranalysen wurden vergleichend zusätzlich mit der Korrektur der Verfasser, nach NEBE und nach SCHILD und IRRGANG ausgewertet. Die Auswertung nach SCHILD und IRRGANG war bei einem Teil der Biere nicht möglich, da der Anwendungsbereich des Nomogramms nach diesen Autoren begrenzt ist. Das Ergebnis war folgendes (Tab. 3—5).

Tabelle 5
Mittlere Abweichungen vom Destillationsverfahren

		GERUM- WISSNER	Eigene Korrektur	NEBE	SCHILD-* IRRGANG
Vollbier (40)	positiv	0,24 (40)	0,08 (22)	0,06 (17)	0,09 (12)
	negativ	—	0,06 (18)	0,09 (23)	0,06 (11)
	Durchschn.	+0,24	+0,06	—0,03	+0,02
Starkbier (54)	positiv	0,49 (51)	0,12 (30)	0,16 (39)	0,26 (43)
	negativ	0,11 (3)	0,18 (24)	0,16 (15)	0,16 (4)
	Durchschn.	+0,46	—0,01	+0,07	+0,18

In Klammern wurde die jeweilige Zahl der Analysen angegeben.

* bei Vollbier 17 Proben nicht ablesbar
bei Starkbier 7 Proben nicht ablesbar

Lediglich in einigen Fällen waren noch unbefriedigende Abweichungen feststellbar. Es liegt die Vermutung nahe, daß diese Abweichungen auf Änderungen der Rohstoffbasis und den Vergärungsgrad zurückgeführt werden können.

ACKERMANN und STEINMANN¹⁸, sowie GERUM und WISSNER haben darauf hingewiesen, daß bei der Destillation flüchtige Säuren, höhere Alkohole und andere aro-

¹⁸ ACKERMANN, E. u. A. STEINMANN, Z. ges. Brauwes. 28, 259 (1905).

matische Substanzen mit übergehen, die die Refraktion und die Dichte beeinflussen. Im Extraktanteil sind neben Mono- und Disacchariden vor allem Tri- und Polysaccharide, Dextrine, Eiweißstoffe, Glyzerin u. a. enthalten.

Auch SCHILD und IRRGANG¹⁵ haben sich dahingehend geäußert, daß vermutlich die Rohstoffgrundlage neben dem Vergärungsgrad für die Abweichungen zwischen Destillation und Refraktion mit verantwortlich gemacht werden kann.

Es ist bekannt, daß in der DDR neben der Rohfruchtverwertung in größerem Umfang auch die Verwendung von Gerstenflocken bzw. Gerstenschrot und Reis eine maßgebliche Rolle spielt.

Die von o. a. Autoren gemachten Feststellungen werden noch dadurch erhärtet, daß z. B. 6 skandinavische Starkbiere nach BERGLUND¹¹ refraktometrisch im Durchschnitt 0,35 Gew.% zu viel Stammwürze ergaben, während die von SCHILD und IRRGANG untersuchten 10 süddeutschen Starkbiere gegenüber der Destillationsmethode einen erniedrigten Stammwürzegehalt von 0,22 Gew.% aufwiesen. Es ist demzufolge naheliegend, daß landschaftlich bedingte Unterschiede in der Bierherstellung für die Differenzen ebenfalls infrage kommen können.

Es wurden von abdestillierten Bieralkoholen die Refraktometerwerte und die Tauchgewichtsverhältnisse bestimmt. Die ermittelten Refraktometerwerte wurden nach den WAGNERSchen Tabellen¹⁹, die Tauchgewichtsverhältnisse nach den Tabellen bei RAUSCHER¹² auf Gew.% Alkohol umgerechnet. Das Ergebnis ist in Tab. 6 wiedergegeben.

Tabelle 6
Alkoholgehalts-Bestimmung aus Refraktion
und Tauchgewichtsverhältnis

	Refr. 20 °C	$\tau_L \frac{20}{20}$	Alkoholgehalt in Gew.%	
			Refr.	$\tau_L \frac{20}{20}$
1.	24,5	0,9902	5,74	5,62
2.	24,3	0,9905	5,63	5,44
3.	24,2	0,9904	5,58	5,50
4.	23,7	0,9911	5,29	5,07
5.	23,6	0,9912	5,24	5,00

Nach Tab. 6 ist festzustellen, daß die Stammwürzeermittlungen nach dem refraktometrischen Verfahren und die nach dem Destillationsverfahren nicht zu übereinstimmenden Ergebnissen führen können. Die im Bieralkohol vorhandenen anderen flüchtigen Substanzen führen z. B. zu einer veränderten Refraktion und täuschen somit einen erhöhten Alkoholgehalt vor. Dasselbe dürfte sinngemäß für den Extrakt der Biere gelten.

¹⁹ WAGNERS Tabellen zum Eintauchrefraktometer, Sondershausen (1928).

In diesem Zusammenhang wurde zusätzlich der Einfluß der Art der Rohstoffeinsätze untersucht. Es wurde eine Anzahl von Versuchssuden* nach genau fixierter Rezeptur hergestellt. In den Bieren wurden Alkohol- und Extraktgehalte nach dem Destillationsverfahren bestimmt (Tab. 7).

Tabelle 7
Einfluß der Rohstoffeinsätze

Probe	Rohstoffe	Alkohol- gehalt Gew. %	Extrakt- gehalt Gew. %	Verh. Extr. zu Alkohol
1.	100% Malz	3,62	4,08	1,13
2.	75% Malz			
	25% Reisgrieß	3,50	4,03	1,15
3.	75% Malz			
	12,5 % Reisgrieß			
	12,5 % Gerstenflocken	3,75	4,13	1,10
4.	50% Malz			
	25% Reisgrieß			
	25% Gerstenflocken	3,07	4,56	1,49
5.	40% Malz			
	30% Reisgrieß			
	30% Gerstenflocken	3,00	5,16	1,72

Auffällig ist nach Tab. 7 der allgemein erniedrigte Alkohol- und erhöhte Extraktgehalt bei vermindertem Malzeinsatz.

Weiterhin wurden Versuchssude mit reinen Rohstoffen (keine Gemische) hergestellt. Dabei konnten deutliche Abweichungen lediglich bei Reis festgestellt werden. Hier war der Alkoholgehalt relativ hoch, während der Extrakt niedrig lag.

Zusammenfassung

1. Bei der Bieranalyse nach GERUM-WISSNER wurden für 40 Voll- und 54 Starkbiere dem Destillationsverfahren gegenüber durchschnittlich zu hohe Gehalte an Alkohol, Extrakt und Stammwürze ermittelt.

Es wurden folgende mittlere Abweichungen festgestellt und als Korrekturen vorgeschlagen:

Vollbiere:	+ 0,10 Gew. % Alkohol
(Stw. 9—11 %)	+ 0,12 Gew. % Extrakt
	+ 0,24 Gew. % Stammwürze
Starkbiere:	+ 0,22 Gew. % Alkohol
(Stw. 14—17 %)	+ 0,24 Gew. % Extrakt
	+ 0,46 Gew. % Stammwürze

2. Auf die Wiedergabe des provisorisch abgeänderten Nomogramms wird hier verzichtet, da vom VEB Carl ZEISS in beiderseitigem Einvernehmen die vorstehenden Ergebnisse bei einer Änderung des Nomogramms mitverwertet worden waren. Das verbesserte Nomogramm liegt inzwischen vor.

* Für die Herstellung besonderer Versuchssude danken wir dem VEB Berliner Brauereien, Betriebsteil Engelhardt.

3. 1956 haben SCHILD und IRRGANG neue Formeln als Grundlage der refraktometrischen Stammwürzeermittlung errechnet und daraufhin zwischenzeitlich ebenfalls ein Nomogramm veröffentlicht. Bei vergleichender Anwendung der Nomogramme nach GERUM-WISSNER, SCHILD und IRRGANG sowie NEBE und der Korrektur, die die Verfasser vorschlagen, ergab sich für die drei letztgenannten Vorschläge eine gute Übereinstimmung mit dem Destillationsverfahren.

Das SCHILDSche Nomogramm ist in seiner Anwendungsbreite beschränkt und führte bei den hier eingebrachten Starkbieren dem NEBESchen gegenüber zu durchschnittlich erhöhten Differenzen.

4. Es wird auf eine unklare Formulierung bei den Erläuterungen von SCHILD zum Nomogramm und insbesondere auf die notwendige Abänderung des fixierten Begriffs

$$L \triangleq (s_{20} - 1) 1000 \quad \text{in} \quad L \triangleq \left(\tau_L \frac{20}{20} - 1 \right) \cdot 1000$$

hingewiesen.

5. Es wird festgestellt, daß sich im Destillat der Biere der Alkoholgehalt unterschiedlich errechnet, wenn man einerseits die Refraktion und andererseits das Tauchgewichtsverhältnis des Destillats zugrunde legt.

6. Differenzen und Abweichungen, die bisweilen in nicht gesetzmäßiger Weise auch mit den verbesserten Nomogrammen auftreten, werden mit unterschiedlichen Braugewohnheiten und insbesondere mit der Tatsache in Zusammenhang gebracht, daß bei dem Destillationsverfahren außer Äthanol noch andere flüchtige Anteile in das Destillat übergehen und Tauchgewichtsverhältnis sowie Refraktion beeinflussen. Gleiches gilt sinngemäß für den Extrakt, der nicht nur aus Saccharose besteht.

Summary

1. The analysis according to GERUM-WISSNER of 40 double and 54 strong beers, compared with the distillation method, resulted in too high average contents of alcohol, extract, and brewer's wort.

The following mean deviations have been stated; they are proposed as corrective factors:

double beers:	+0,10 percent by weight alcohol
(Brewer's wort 9—11%)	+0,12 percent by weight extract
	+0,24 percent by weight brewer's wort
strong beers:	+0,22 percent by weight alcohol
(Brewer's wort 14—17%)	+0,24 percent by weight extract
	+0,46 percent by weight brewer's wort

2. Authors renounced a reproduction of the nomogram provisionally altered in this way, as according to mutual agreement the VEB CARL ZEISS has already evaluated the named results at a modification measure. In the meantime the improved nomogram is at hand.

3. In 1956 SCHILD and IRRGANG likewise calculated new formulas as a basis of the refractometric test of brewer's wort, a nomogram of which has been published in the meantime too. A comparative application of the nomograms according to GERUM-WISSNER, SCHILD and IRRGANG as well as of NEBE with the correction proposed by authors resulted for the 3 above mentioned propositions in a good correspondence to the distillation method.

The nomogram of SCHILD is limited in its scope. When strong beers are brewed in, it does lead to meanly higher variations opposite to the nomogram of NEBE.

4. Authors refer to an indistinct formulation in the informations about SCHILD's nomogram and especially to the necessity of altering the fixed definition

$$L \triangleq (s_{20} - 1) 1000 \quad \text{in} \quad L \triangleq \left(\tau_L \frac{20}{20} - 1 \right) \cdot 1000.$$

5. It is stated that the calculation of the alcohol content in the beer's distillate is differential when it is based upon the refraction on one side and on the diving weight of the distillate on the other side.

6. The differential ways of brewing and especially the fact that besides ethyl alcohol still other volatile constituents distill over, affecting diving weight and refraction, when the distillation method is applied, have been made responsible to differences and deviations which sometimes occur irregularly with the improved nomograms. The same is logically the case with the extract which does not only consist of saccharose.

Резюме

1. При анализе пива по методу ГЕРУМ'а-ВИСНЕР'а было установлено, что у 40 сортов цельного и 54 сортов крепкого пива среднее их содержание спирта, экстракта и основного сусла в общем слишком высокое сравнительно с результатами анализа по перегонному способу.

Констатировались следующие средние отклонения, и как поправки были предложены:

Сорта цельного пива:	+0,10 весов. % спирта
(основ. сусло 9—11 %)	+0,12 весов. % экстракта
	+0,24 весов. % основного сусла
Сорта крепкого пива:	+0,22 весов. % спирта
(основ. сусло 14—17 %)	+0,24 весов. % экстракта
	+0,46 весов. % основного сусла

2. От воспроизведения временно измененной на основании указанных данных номограммы отказались, поскольку народным предприятием Карл ЦЕЙС по обоюдному соглашению вышеприведенные поправки были учтены при внесенном этим предприятием изменении. Исправленная номограмма тем временем выпущена.

3. В 1956 году ШИЛЬД и ИРГАНГ вывели математическим путем новые формулы как принцип рефрактометрического установления основного сусла и поэтому принципу тем временем выпустили в свет тоже номограмму. При сравнительном применении номограмм ГЕРУМ'а-ВИСНЕР'а, ШИЛЬД'а и ИРГАНГ'а, а также номограммы по НЕБЕ и поправок, предложенных авторами, определилась для последних трех предложений хорошая согласованность с дестилляционным методом.

Номограмма ШИЛЬД'а, однако, ограничена в пределе своего применения и приводила у сваренных здесь крепких сортов пива к разностям, в среднем повышенным против номограммы НЕБЕ.

4. Указывалось на неясную формулировку пояснений ШИЛЬД'а к номограмме и в особенности на необходимое изменение зафиксированного понятия

$$L \triangleq (s_{20} - 1) \cdot 1000 \text{ in } L \triangleq \left(\tau_L \frac{20}{20} - 1 \right) \cdot 1000.$$

5. Было установлено, что в дистиллате отдельных сортов пива содержание в них спирта допускает различное исчисление, смотря по тому, положен ли в основу его с одной стороны рефракция и с другой стороны отношение веса дистиллата в погружении.

6. Разницы и отклонения, возникающие иногда не закономерным порядком и с улучшенными номограммами, связывались с различными вкоренившимися в пивоварении привычками, особенно с тем фактом, что при дистиляционном методе помимо этилового спирта в дестиллат переходят еще другие летучие составные части, оказывающие влияние на весовое отношение в погружении и на рефракцию. То же самое по смыслу действительно для экстракта, не состоящего исключительно из сахарозы.

Dr. R. ENGST, und W. RAFFKE, Berlin C. 2, Fischerstr. 39/42.

Eingegangen 2. 8. 1960.