

Prof. Sommer

Ueber die Fuselölbildung während der Gärung des Bieres

Von der Technischen Hochschule der Freien Stadt Danzig
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation
vorgelegt von Dipl.-Ing.

Felix Stentzel

aus Szynkelewo

Referent: Prof. Dr. E. Glimm

Korreferent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Wohl

Tag der Promotion: 10. Juli 1928

1930

Buchdruckerei J. Bollmann, Nürnberg - Zirndorf

15 10 81

Ueber die Fuselölbildung während der Gärung des Bieres

Von der Technischen Hochschule der Freien Stadt Danzig
zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation
vorgelegt von Dipl.-Ing.

Felix Stentzel

aus Szynelewo

Referent: Prof. Dr. E. Glimm
Korreferent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Wohl

Tag der Promotion: 10. Juli 1928

1930

Buchdruckerei J. Bollmann, Nürnberg-Zirndorf

II 38813



Sonderdruck aus der „Zeitschrift für das gesamte Brau-
wesen“, Nürnberg, aus Nr. 7 vom 2. April 1931, Nr. 8. vom
18. April 1931 und Nr. 9 vom 2. Mai 1931.

B-Ia GPG

Z/G-131 157

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet!

Ueber die Fuselölbildung während der Gärung des Bieres.

Fuselöle als Nebenprodukte der alkoholischen Gärung.

F. Ehrlich ¹⁾ hat in seinen umfangreichen Arbeiten gezeigt, daß das Fuselöl als ein normales typisches Eiweißstoffwechselprodukt der lebenden Hefezelle anzusehen ist.

Es ist sein großes Verdienst, die Kohlehydratspaltung, welche als alkoholische Gärung bezeichnet wird, mit dem Eiweißstoffwechsel der Hefezelle in Beziehung gebracht und erkannt zu haben, welche wichtige Rolle das Eiweiß bei der Gärung spielt und welche besondere Bedeutung gerade bei der alkoholischen Gärung den Aminosäuren zukommt.

Bis dahin nahm man allgemein an, daß nur die Kohlehydrate: Zucker, Maltose usw. einer alkoholischen Gärung mittels Hefe fähig sind. Demgegenüber hat Ehrlich gezeigt, daß bei jeder Vergärung des Zuckers durch lebende Hefezellen auch die Abbauprodukte der Eiweißstoffe, die Aminosäuren, eine Zersetzung in dem Sinne erleiden, daß sie außer in Kohlensäure und Ammoniak auch noch hauptsächlich in Alkohol, Säuren und Ester der verschiedensten Arten gespalten werden können; so daß man von einer alkoholischen Gärung des Eiweißes bzw. der Aminosäuren sprechen kann.

Die Arbeiten von F. Ehrlich über die Nebenprodukte der alkoholischen Gärung beruhen auf den grundlegenden Untersuchungen von E. Fischer, die zuerst einen Einblick in das komplizierte chemische Gebilde der Eiweißstoffe und seiner Zerfallsprodukte geschaffen haben. Wichtig waren auch die Arbeiten von E. Schulze ²⁾, welcher die Abbauprodukte der

Eiweißstoffe während des Keimungsvorganges der Pflanze eingehend untersuchte. Aus den Arbeiten von E. Fischer geht hervor, daß die aus allen möglichen natürlichen Proteinen gewonnenen Aminosäuren fast immer dieselben sind, daß sich die Eiweißkörper untereinander meist nur durch die Mengenverhältnisse ihrer Abbauprodukte unterscheiden, und daß manche Proteine Aminosäuren enthalten, die wiederum anderen fehlen. Die Eigenart der verschiedenen Eiweißkörper ist also bedingt durch Zahl und Art der sie zusammensetzenden Aminosäuren. Daß es sich um wirkliche Spaltkörper und nicht um Umlagerungsprodukte handelt, geht daraus hervor, daß im wesentlichen dieselben Aminosäuren entstehen, wenn man die Proteine einer Fermentspaltung unterwirft.

Die Hefe bevorzugt zum Aufbau ihrer Körpersubstanz vorwiegend lösliche diffusible Stickstoffkörper. Schon Pasteur wies auf die große Bedeutung, die die Eiweißstoffe für das Hefeleben haben, hin. Er zeigte, daß die Hefe aus einfachen Ammoniaksalzen, Zucker und anorganischen Nährsalzen Eiweiß zu bereiten in ähnlicher Weise imstande ist, wie sich diese Synthese in den Blättern der grünen Pflanze vollzieht.

Lindner und Stockhausen⁹⁾ zeigten, daß die verschiedenen Heferasen, wenn auch mit gewissen Unterschieden, für eine Reihe von Aminosäuren eine ganz bedeutende Assimilationsfähigkeit besitzen.

Wie die chemischen Vorgänge im Betriebe der Mälzerei und Brauerei zeigen, sind es im wesentlichen die Aminosäuren aus dem Eiweiß, welche als Stickstoffnahrung für die gärende Hefe in Frage kommen.

Durch die erfolgreichen Untersuchungen, welche Felix Ehrlich seit dem Jahre 1905 planmäßig durchgeführt hat, ist nachgewiesen, daß der Assimilation der Aminosäuren durch die Hefe stets eine tiefgehende Spaltung ihrer Moleküle vorausgehen muß. Die gärende und wachsende Hefe verwendet nicht den ganzen Komplex der einzelnen Aminosäuren zu ihrer Ernährung, sondern bildet sich daraus nur ein Stickstoffmaterial, das sie zusammen mit Zucker als Kohlenstoffmaterial auf Hefeeiweiß verarbeitet. Die bei diesem Prozeß abfallenden stickstofffreien Reste der ursprünglichen Aminosäuren wandern nach entsprechender Umwandlung aus dem Innern der Hefezelle

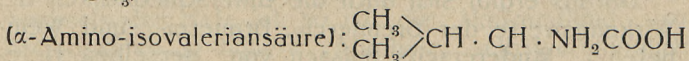
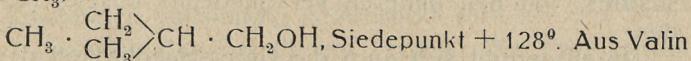
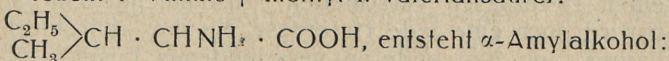
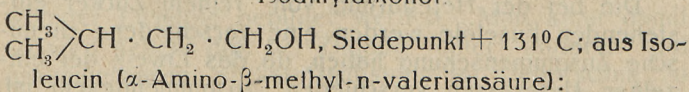
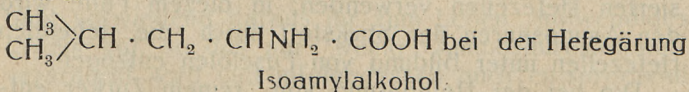
als unverwertbare Stoffwechselprodukte wieder in die umgebende Gärflüssigkeit zurück und reichern sich hier im Verlaufe der Gärung allmählich an. Die auf diese Weise entstehenden Eiweißstoffwechselprodukte, die sich bei jeder Gärung des Zuckers durch lebende Hefe bilden, sind eine Reihe von flüchtigen und nicht-flüchtigen stickstofffreien Substanzen, hauptsächlich Alkohole, Säuren und Ester von verschiedenartigem und mannigfaltigstem chemischen Bau. Sie haben eine große Bedeutung für die Beschaffenheit der vergorenen Würzen und für die Qualität der Gärprodukte in den Brauereien, Brennereien und besonders bei der Weinbereitung.

Diese, als Nebenprodukte bei der alkoholischen Gärung auftretenden höheren Alkohole werden im allgemeinen mit dem Namen „Fuselöle“ bezeichnet. Das Fuselöl ist ein seit langem schon bekanntes Abfallprodukt der Brennereien. Es wurde im Jahre 1785 von Scheele entdeckt.

Man nahm früher an, daß das Fuselöl durch eine eigenartige Spaltung des Zuckers durch Bakterien entsteht.

F. Ehrlich zeigte dagegen, daß das Fuselöl ein normales typisches Eiweißstoffwechselprodukt der lebenden Hefe darstellt und in der Hauptsache aus den Aminosäuren Leucin, Isoleucin und Valin gebildet wird. Diese drei Aminosäuren sind regelmäßige Bestandteile aller Eiweißarten und befinden sich somit auch in der Maische. Sie kommen auch in den Spaltprodukten des Hefeeiweißes selbst vor⁴⁾.

Es entsteht aus Leucin, (α -Aminoisobutylelessigsäure):



entsteht Isobuthylalkohol. $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \rangle \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, Siedepunkt + 108°.

Das Isoleucin, welches ein natürliches Isomeres des Leucins ist, wurde von F. Ehrlich⁶⁾ in der Dessauer Melasseschlempe, in welcher die beiden Aminosäuren bis 2% vorkommen, entdeckt.

Mit diesen beiden Aminosäuren stellte Ehrlich eine Reihe Gärversuche an:

Wird eine Lösung von reinem Zucker und reinem Leucin mit Reinzuchthefer vergoren, so bekommt die Gärlösung nach einigen Tagen einen Fuselölgeruch. Je nach der angewandten Menge Hefe und Zucker wird mehr oder weniger Leucin verbraucht. Für die verschwundene Menge Leucin findet sich im Destillat eine äquivalente Menge Isoamylalkohol. Wie der Isoamylalkohol nur aus dem Leucin entstehen kann, so können auch die anderen höheren Alkohole des Fuselöls und ein Teil der Fettsäuren nur aus bestimmten Aminosäuren durch die Hefegärung sich bilden.

Beim Vergären von reinem Zucker mit reiner Hefe entstehen auch minimale Mengen von Fuselölen. Die Entstehung dieses Fuselöles läßt sich dadurch erklären, daß bei völliger Abwesenheit von Stickstoffnahrung in der Gärflüssigkeit ein Teil der Hefezellen absterben muß. Diese toten Zellen unterliegen dann der Autolyse, bei welcher das Hefe-eiweiß durch die proteolytischen Enzyme (Hefeendotryptase) bis zu den Aminosäuren abgebaut wird⁶⁾. Die lebenden Hefezellen werden nun zu ihrem Eiweißaufbau die in Lösung gegangenen Stickstoffverbindungen der autolytierten Hefezellen verwenden; in diesem Falle wird den Aminosäuren der Stickstoff durch die lebenden Hefezellen unter Bildung von Fuselölen entzogen.

Die bei der Hefegärung von reinem Zucker entstehenden Fuselöle werden eine verschiedene chemische Zusammensetzung haben, da das Eiweiß der einzelnen Heferassen verschieden zusammengesetzt ist; so wird auch eine jede Heferasse ein ihr charakteristisches, von den anderen verschiedenes Fuselöl bilden.

Daraus ergibt sich auch die Unterschiedlichkeit der Wirkungsweise der Brennerei-, Brauerei- und Weinhefen⁷⁾. Andererseits müssen von derselben Hefe-

rasse aber aus verschiedenen Würzen verschiedenartige Fuselöle entstehen, da die Hefe zu ihrer Nahrung in den natürlichen Würzen verschiedene stickstoffhaltige Verbindungen in genügender Menge vorfindet und so ihr eigenes Eiweiß nicht anzugreifen braucht.

Die Zusammensetzung der einzelnen Fuselöle ist verschieden. Im Kornfuselöl sind nach K. Windisch in 1 kg enthalten:

Normalpropylalkohol	36,9 g
Isobutylalkohol	157,6 g
Gärungsamylalkohol	798,5 g
Hexylalkohol	1,33 g
Freie Fettsäuren	1,60 g
Fettsäureester	3,05 g
Terpene	0,33 g
Terpenhydrat	0,48 g
Furfurol	0,22 g

Im Kartoffelfuselöl sind nach K. Windisch in 1 kg enthalten:

Normalpropylalkohol	68,54 g
Isobutylalkohol	243,50 g
Gärungsamylalkohol	687,60 g
Freie Fettsäuren	0,11 g
Fettsäureester	0,20 g
Furfurol	0,05 g

Sind in einer Maische außer Aminosäuren noch andere für die Hefezelle leichter assimilierbare stickstoffhaltige Verbindungen zugegen z. B. Ammoniaksalze, wie Ammoniumsulfat oder -phosphat, so greift die Hefe hauptsächlich die Ammoniaksalze an und baut vorwiegend daraus ihr zum Leben notwendiges Eiweiß auf, so daß nur wenig Aminosäurestickstoff verbraucht wird und infolgedessen auch entsprechend weniger Fuselöle gebildet werden. Man kann damit so weit gehen, daß bei Zugabe einer anderen gut assimilierbaren Stickstoffsubstanz im Ueberschuß zu einer aminosäurehaltigen Gärflüssigkeit, die Fuselölbildung sehr stark eingeschränkt und sogar unter Umständen vollständig unterdrückt wird⁸⁾.

Da also das Fuselöl ein Produkt des Eiweißstoffwechsels der Hefe ist, so ist die Umwandlung von Aminosäuren in höhere Alkohole selbstverständlich

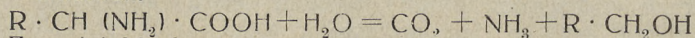
nur der lebenden Hefezelle zuzuschreiben. Abgefötete Hefe und Hefepreßsaff sind nicht imstande, Fuselöle zu bilden. Aber auch die lebende Hefe ist nicht imstande, aus Leucin ohne weiteres Amylalkohole zu bilden, sondern nur in Gegenwart von Zucker, welcher durch die Gärung die zum Eiweißaufbau nötige Energie liefert und gleichzeitig der Hefe das unentbehrliche Kohlenstoffbaumaterial zur Verfügung stellt.

Es hat sich gezeigt, daß, um eine bestimmte Menge von Leucin in Amylalkohol umzusetzen, ungefähr die zehnfache Menge Zucker vergoren werden muß⁹⁾. Als das wichtigste Resultat der Ehrlich'schen Arbeiten muß angenommen werden, daß die Menge der umgesetzten Aminosäuren, des von den Hefen aufgenommenen Stickstoffs und der N-freien Abbauprodukte sich auch proportional zu der Menge des vergorenen Zuckers verhält.

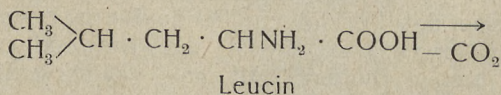
Der chemische Vorgang bei der Fuselölbildung.

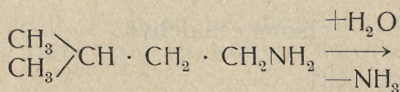
Als Zwischenprodukte bei der alkoholischen Gärung der Aminosäuren kommen nach F. Ehrlich¹⁾ die den Aminosäuren entsprechenden Oxysäuren oder auch Amine, nach Neubauer und Frommherz¹⁰⁾ die Ketosäuren in Betracht.

Bei dem Entstehen der höheren Alkohole aus Aminosäuren verlaufen die chemischen Reaktionen nach F. Ehrlich¹⁾ folgendermaßen. Es lagert sich an ein Molekül der Aminosäure ein Molekül Wasser an unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd und Ammoniak.

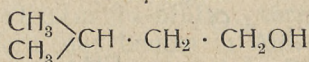


Es entsteht ein um ein Kohlenstoffatom ärmerer Alkohol. Die Umwandlung kann sich in mehreren Phasen vollziehen. So nimmt Ehrlich¹⁾ an, daß sich zuerst aus der Aminosäure durch CO₂-Abspaltung ein Amin bildet, das dann unter Wasseranlagerung und Freiwerden von Ammoniak in den entsprechenden Alkohol übergeht, nach dem Schema:





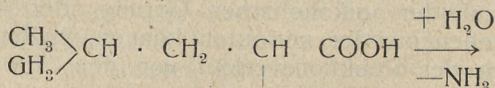
Amylamin.



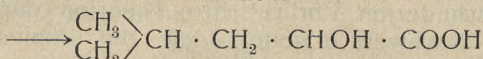
Isoamylalkohol.

Dieser Reaktionsverlauf wird auch durch die Versuche von F. Ehrlich und Pistschimuka¹¹⁾ gestützt.

Zweitens könnte man nach F. Ehrlich für die Fuselölbildung noch folgenden Reaktionsverlauf annehmen. Der Aminosäure wird durch ein hydratisierendes Enzym der Hefe, die Desamidase, ein Molekül H₂O angelagert unter gleichzeitiger Abspaltung von einem Molekül NH₃; es entsteht dabei eine Oxysäure

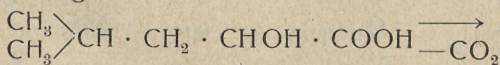


Leucin

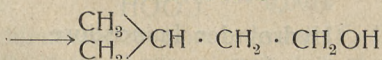


Leucinsäure

Die Leucinsäure wird durch ein weiteres Abspalten von CO₂ in einen um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohol übergeführt:

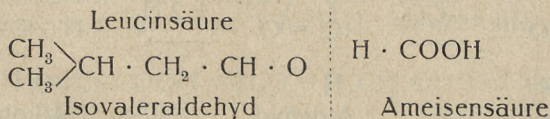


Leucinsäure



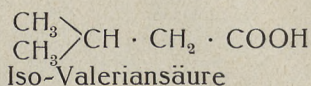
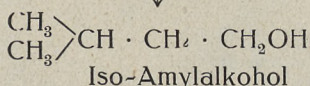
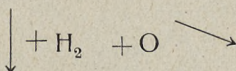
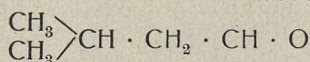
Isoamylalkohol.

Der Abbau der Oxysäure kann noch einen anderen Verlauf nehmen indem die Oxysäure in den entsprechenden Aldehyd und Ameisensäure gespalten wird.



Der Aldehyd könnte dann durch die Reduktasen der Hefe in Alkohol und durch die Oxydasen in die Säure von gleicher Kohlenstoffzahl übergehen, z. B.

Isovaleraldehyd

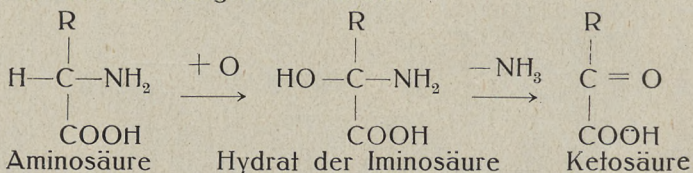


Durch diese Formulierung ist auch das Entstehen des Valeraldehyds, der Valeriansäure und Ameisensäure bei der alkoholischen Gärung erklärt.

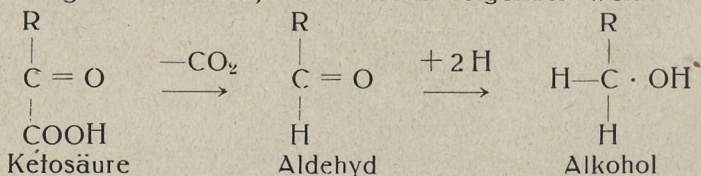
Analog der oben entwickelten Entstehung des Isoamylalkohols aus Leucin, entstehen auch die meisten anderen Komponenten des Fuselöls.

F. Ehrlich nimmt an, daß die oben angeführten Reaktionen der alkoholischen Gärung der Aminosäuren nebeneinander verlaufen können, vielleicht ist aber auch der Reaktionsverlauf von den jeweiligen Gärungsbedingungen abhängig.

O. Neubauer und Frommherz¹⁰⁾ haben die oben geschilderten Ehrlich'schen Theorien durch den wichtigen Nachweis erweitert, daß die Aminosäuren sowohl im tierischen Körper als auch bei der Gärung mit Hefe durch Oxydation und Desamidierung in die Ketosäuren übergeführt werden:



Die Ketosäure kann dann weiter durch CO₂-Abspaltung und Reduktion in den entsprechenden Alkohol übergeführt werden, vermutlich in folgender Weise:



Diese Vorgänge der alkoholischen Gärung der Aminosäuren hängen eng mit dem Leben der Hefezelle zusammen; dies geht schon daraus hervor, daß

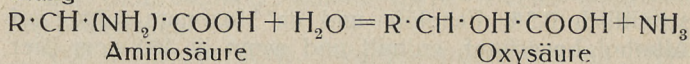
es bisher nicht gelungen ist, dieselben mit Hilfe von abgetöteter Hefe oder Preßsäften durchzuführen.

Fuselölbildung durch verschiedene Pilzarten.

H. Pringsheim¹²⁾ prüfte verschiedene Pilze auf die Fähigkeit, das Leucin in Amylalkohol umzuwandeln. Er stellte mit folgenden Pilzarten: *Mucor racemosus*, *Rhizopus tonkinensis*, *Monilia candida* Hansen und *Torula* von Will „*Torula V*“ Versuche an, indem er einer 15prozentigen Traubenzuckergärflüssigkeit, die auch Nährsalze enthielt, 0,25 g reines Leucin zugab, mit Reinkulturen der Pilze impfte und etwa 7½ Monate stehen ließ. Es zeigte sich, daß allen geprüften Pilzarten die Fähigkeit, Leucin in Amylalkohol umzuwandeln, zukam, und je geringer die Menge des produzierten Alkohols desto reicher war er an Fuselölen. Ein Vergleichsversuch mit Logos-Hefe bei derselben Zucker- und Leucinkonzentration zeigt, daß durch sie am meisten Fuselöle gebildet werden; von den Pilzarten bilden *Mucor* und *Rhizopus* weit mehr Fuselöle als *Monilia* und *Torula*, wie aus nachstehender Tabelle zu ersehen ist.

Art des Pilzes	Leucin in 83 ccm Lsg. g	In Amylalko- hol verwan- deltes Leucin g	% der theo- retisch mög- lichen Um- wandlung
<i>Mucor racemosus</i>	0,25	0,04578	18,2
<i>Rhizopus tonkin.</i>		0,0438	17,5
<i>Monilia candida</i>	0,25	0,0246	9,8
<i>Torula V</i>		0,0278	10,1
Logos-Hefe		0,0976	39,0

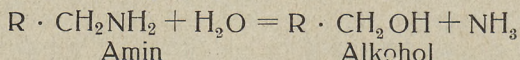
Auch Schimmelpilze können nach F. Ehrlich und Jacobsen¹³⁾ die Aminosäuren nur dadurch zu Eiweiß assimilieren, daß sie aus der Aminosäure das Ammoniak abspalten und zum Eiweißaufbau verwenden. Die entstehenden Spaltungsprodukte bestehen hauptsächlich aus Säuren, den sogenannten Oxy-säuren, nach der von Ehrlich aufgestellten Gleichung



Die Schimmelpilze *Penicillium glaucum* und *Aspergillus niger* können ohne Gegenwart von Kohlehydraten Aminosäuren direkt angreifen, um ihr Körper-

eipweiß daraus aufzubauen; dabei wird allerdings das Molekül der Aminosäure zertrümmert. Sogar ein so widerstandsfähiger Körper wie das Tyrosin wird von ihnen angegriffen.

F. Ehrlich und P. Pistschimuka¹¹⁾ zeigen in ihren Versuchen, daß verschiedene Heferassen und Schimmelpilze primäre Amine, analog den Aminosäuren, angreifen und zum Aufbau ihres Körper-eiweißes verwerten. Die Assimilation der Amine erfolgt in ähnlicher Weise unvollkommen wie bei der alkoholischen Aminosäuregärung und zwar so, daß aus den Aminen offenbar unter Wasseranlagerung mittels eines hydratisierenden Enzyms Ammoniak zum Eiweißaufbau abgespalten wird, wobei das Kohlenstoffgerüst der Amine vollständig erhalten bleibt und sich in Form des entsprechenden Alkohols in den vergorenen Lösungen wiederfindet:



Die Fuselölbildung im Bier.

Das Fuselöl wurde bis jetzt im allgemeinen in den Brauereibetrieben nur wenig beachtet. Dagegen hat man in den anderen Gärungsindustrien, in den Brennereien und bei der Weinbereitung, der Fuselölbildung schon längst eine weit größere Aufmerksamkeit geschenkt, da diese z. T. die typischen Geschmacks- und Aromastoffe bilden.

F. Ehrlich hat bereits darauf hingewiesen, daß im Bier Fuselöle sich bilden müssen, da in der Bierwürze unter anderen Aminosäuren auch Leucin vorhanden ist. Versuche von Ehrlich zeigten, daß beim Vergären von Leucin mit Brauereihefe ebenso Isoamylalkohol entsteht wie beim Vergären mit Brenneriehefen.

Er stellte folgende Betrachtung an, aus welcher man ersieht, daß die Fuselölmenge im Bier eigentlich gar nicht so unbedeutend sein muß, wie man gewöhnlich annimmt. Wenn nämlich der Rohspiritus durchschnittlich 0,5% Fuselöle und im Maximum 0,7%, auf Alkohol berechnet, enthält und wenn in 100 ccm Bier zirka 4 g Alkohol enthalten sind, so wären darin 0,02 g bis 0,028 g Fuselöle. Im Hektoliter Bier würde man also 20 bis 28 g Fuselöle finden, eine Quantität,

von der schon anzunehmen ist, daß sie auf das Aroma und den Geschmack des Bieres einen Einfluß haben kann.

Im Grünmalz sind Aminosäuren neben dem Eiweiß vorhanden. In der Gerste sind schon minimale Mengen Aminosäuren enthalten; zum Teil werden sie erst durch die Keimung gebildet, und je weiter der Blattkeim fortschreitet, um so größer muß der Anteil an Aminosäure im Grünmalz sein. Die Aminosäurebildung hängt von der Keimanlage der betreffenden Getreidesorte, dem Gesamteiweiß, der Keimungstemperatur und der Keimdauer ab.

Der Eiweißabbauprozess im Grünmalz wird durch das Darren unterbrochen. Im Maischprozeß tritt die gelähmte Enzymkraft wieder in Tätigkeit, und der Eiweißabbau wird von neuem eingeleitet.

Der Eiweißabbau ist aber beim Maischen nicht so tiefgehend wie bei der Keimung, da während des Darrens durch die erhöhte Temperatur und die Wasserentziehung eine wesentliche Schwächung der Enzymkraft eingetreten ist, bei dunklen Malzen stärker als bei hellen. Bei längerem Vormaischen bei niederen und mittleren Temperaturen können die geschwächten eiweißspaltenden Enzyme wieder in Kraft treten.

Die Hauptmenge der Aminosäuren in den Bierwürzen entsteht durch den Abbau des Gersteneiweißes. Die aus dem Hopfen stammenden Aminosäuren sind an Quantität sehr gering.

Ueber die Fuselölbildung während der Gärung des Bieres.

Beschreibung der einzelnen Untersuchungsmethoden.

Von jedem der weiter unten angeführten Biere wurde der ganze Gärungsverlauf, vom Anstellen der Würze an bis zum Ausstoß des fertigen Bieres, in verschiedenen Zeitabständen analytisch nach den weiter unten beschriebenen Methoden verfolgt.

Zur Untersuchung kamen Biere zweier Danziger Bierbrauereien.

Von der Brauerei Nr. 1 wurden untersucht: ein „Helles Bier I“ vom spez. Gew. 1,0131 mit einem Alkoholgehalt von 3,9 Gew. %; ein „Helles Bier II“ vom spez. Gew. 1,0122 mit einem Alkoholgehalt von 3,1 Gew. %

und ein „Dunkles Bier I“ vom spez. Gew. 1,0170 mit einem Alkoholgehalt von 3,54 Gew. %.

Von der Brauerei Nr. 2 wurden untersucht: ein „Helles Bier I“ vom spez. Gew. 1,0134 und einem Alkoholgehalt von 3,84 Gew. %, zweitens ein „Helles Bier II“ vom spez. Gew. 1,0124 und einem Alkoholgehalt von 3,28 Gew. %, drittens ein „Bockbier I“ vom spez. Gew. 1,0228 und einem Alkoholgehalt von 4,87 Gew. %, viertens ein „Bockbier II“ vom spez. Gew. 1,0222 und einem Alkoholgehalt von 4,75 Gew. %.

Die Analysen der Biere enthalten: die Feststellung des spezifischen Gewichts, des Alkoholgehalts, des primären Aminosäure-Stickstoffs, der Gesamtazidität, der flüchtigen Ester, der Stammwürze und besonders des Fuselölgehaltes.

Das spezifische Gewicht des Bieres wurde mittels eines Pyknometers nach Reischauer bei + 15° C festgestellt. Zur Alkoholbestimmung des Bieres wurden 100 ccm Bier in einen 300 ccm Rundkolben pipettiert und mit 50 ccm Wasser verdünnt. Nach Zugabe von etwas Calciumcarbonat, um das Bier zu neutralisieren und von etwas Gerbsäure, um das Schäumen des Bieres beim Kochen zu vermeiden, wird destilliert und das alkoholische Destillat in einem 100 ccm Meßkolben aufgefangen. Es wird bis zur Marke aufgefüllt und in einem Reischauer'schen Pyknometer das spezifische Gewicht bei + 15° C ermittelt.

Die dem spezifischen Gewicht entsprechenden Gew. % Alkohol werden in der der K. Windisch'schen Alkoholtablelle abgelesen.

Die Gesamtazidität wurde bestimmt, indem 100 ccm möglichst entkohlensäurtes Bier in eine Porzellanschale gegeben und zur Entfernung der noch vorhandenen Kohlensäuremenge eine halbe Stunde lang bei der Temperatur von + 40° C unter häufigem Umrühren gehalten wurden. Das so vollständig entkohlensäurte Bier wird dann mit $\frac{1}{10}$ normaler Natronlauge unter Anwendung des Tüpfelverfahrens auf Azolithminpapier titriert. Der Säuregrad des Bieres wird in gr „Milchsäure“ für 100 ccm Bier angegeben.

Die flüchtigen Ester wurden im Destillat von einem Liter Bier durch Verseifen mit $\frac{1}{2}$ normaler Natronlauge und Zurücktitrieren mit $\frac{1}{10}$ normaler Salz-

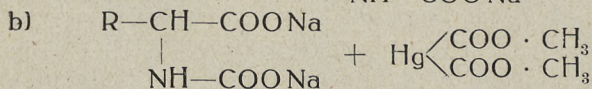
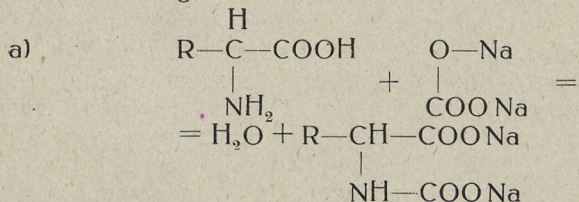
säure mit Phenolphthalein erhalten. Die Esterzahl für flüchtige Ester wird in gr „Essigsäureester“ für 1 Liter Bier angegeben.

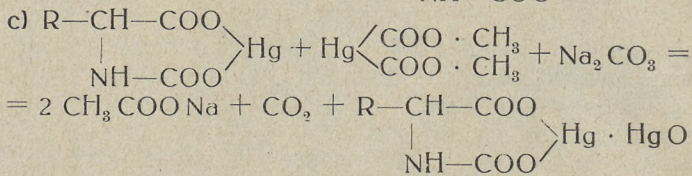
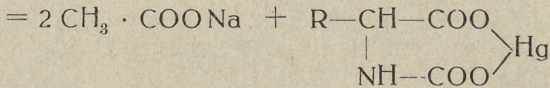
Den gesamten primären Aminostickstoff erhält man nach der volumetrischen Methode von van Slyke direkt im Bier und die Aminosäuren durch Ausfällen in soda-alkalischer Lösung mit Quecksilberacetat.

Nach C. Neuberg und J. Kerb¹⁴⁾ werden Aminosäuren in schwach soda-alkalischer Lösung durch Mercuriacetat gefällt.

Zur Ausführung dieser Fällung benutzt man eine 25prozentige Lösung von Quecksilberacetat und eine 10prozentige Lösung von Natriumcarbonat. Es wird folgendermaßen ausgefällt: 25 ccm Bier werden mit 10% Na₂CO₃ Lösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion gegen Lakmuspapier versetzt, dann fügt man bei Zimmertemperatur vorsichtig kleine Mengen (tropfenweise) der 25% Mercuriacetat-Lösung hinzu. Der erste einfallende Tropfen erzeugt eine gelbliche Fällung, die beim Umschütteln verschwindet und einem weißen Niederschlag Platz macht. Man gibt dann abwechselnd von den beiden Reagenzien so lange hinzu als der Niederschlag sich vermehrt und weiß bleibt. Dann fügt man noch Soda und Mercuriacetat zu, bis eine auch beim Durchschütteln bestehenbleibende Gelbroffärbung eingetreten ist.

Bei der Reaktion zwischen aminosauem und essigsaurem Quecksilber plus Soda handelt es sich nicht um eine Erzeugung von einfachen Quecksilbersalzen der Aminosäuren, sondern um eine kompliziertere Reaktion. Vermutlich liegen basische Salze der entsprechenden Carbaminosäuren vor. Der Reaktionsverlauf ist folgender:

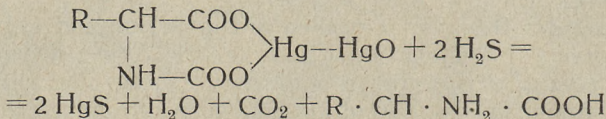




Der Quecksilberniederschlag setzt sich nach öfterem Umrühren bald ab. Man erhält eine fast klare Flüssigkeit über einer gelbbraunen voluminösen Fällung. Bei richtig verlaufener Ausfällung muß die überstehende Flüssigkeit neutral oder schwach alkalisch reagieren. Auf alle Fälle überzeugt man sich durch erneute Zugabe eines Tropfens Sodalösung und Quecksilbersalzlösung, daß kein weißer Niederschlag sich bildet, sondern ein gelbroter Quecksilbercarbonat-Niederschlag ausfällt.

Der Niederschlag wird abgesaugt und am besten noch feucht mit Wasser vom Filter abgespült, mit Essigsäure angesäuert, verrieben und durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas zersetzt.

Die carbaminsauren Quecksilberverbindungen werden durch Schwefelwasserstoff gleichzeitig unter Abgabe von CO_2 zerlegt im Sinne:



Nachdem das Quecksilber vollständig als Sulfid ausgefällt ist, erhält man in der Flüssigkeit die Aminosäuren in Lösung. Die Flüssigkeit mit dem HgS -Niederschlag wird auf dem Wasserbade erhitzt, um das überschüssige H_2S -Gas zu vertreiben. Der HgS -Niederschlag wird nun abfiltriert, ausgewaschen, die aminosäurehaltige Lösung auf 50 ccm, aufgefüllt und zur Bestimmung des Stickstoffgehalts nach van Slyke verwendet.

Die N-Bestimmung mit dem van Slyke'schen Apparat verläuft nach der Reaktion $\text{R} \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{COOH} + \text{HONO} = \text{R} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Die Aminosäurelösung wird in die 10 ccm Bürette einge-

füllt, in das Steigrohr werden 5 ccm Wasser gegeben, dann gießt man 35 ccm der Nitrillösung (30 g Natriumnitrit auf 100 ccm Wasser) und hierauf 11 ccm Eisessig in das Entwicklungsgefäß, und setzt den Gummistopfen auf, welcher die Bürette, das Steigrohr und das Verbindungsrohr trägt. Der Hahn des Verbindungsrohres muß offen sein, um das noch vorhandene Luftvolumen durch die sich entwickelnden Stickoxyde zu vertreiben. Man läßt dann aus dem Steigrohr Wasser zufließen, bis das Entwicklungsgefäß vollständig angefüllt ist und die Flüssigkeit im Verbindungsrohr aufsteigt. Nach der Entfernung der Luft aus dem Entwicklungsapparat läßt man in dem Entwickler einen Gasraum von 20 ccm entstehen. Man verbindet nun das Verbindungsrohr mit einer Gasbürette, die mit Wasser gefüllt ist, läßt aus der Bürette die 10 ccm Aminosäurelösung in den Entwickler fließen und mischt sie mit der salpetrigen Säurelösung. Es entwickelt sich Stickstoff, dem Stickoxyd beigemischt ist, das Gasgemisch wird in der Hempelbürette aufgefangen; man läßt die Reaktion eine halbe Stunde gehen.

Nach Verlauf der Reaktion wird das Gasgemisch quantitativ in die Hempelbürette übergeführt und von da in das mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (25 g KOH und 50 g KMnO_4 auf 1 Liter Wasser) gefüllte Absorptionsgefäß. Man schüttelt einige Minuten zieht den reinen Stickstoff in die Bürette zurück und liest das Volumen ab. Bei der Berechnung werden Zimmertemperatur und Barometerstand berücksichtigt. Der Aminosäure-Stickstoffgehalt des Bieres ist in Milligrammen pro 100 ccm Bier angegeben.

Die Fuselölbestimmung im Bier. Die quantitative Bestimmung des Fuselöls wurde nach der Röse-Windisch'schen Methode ausgeführt¹⁵⁾.

Die Bestimmung geschieht in folgender Weise:

Das Bier wurde durch öfteres Hin- und Hergießen und Filtrieren durch ein Faltenfilter entkohlensäuert. Von diesem so vorbereiteten Bier wird genau 1 Liter abgemessen und in einen 3 Liter fassenden Destillierkolben gegeben. Es wird weiter etwas Gerbsäure und CaCO_3 zugefügt. Nun wird das Bier einer Wasserdampfdestillation unterworfen, um die flüchtigen Bestandteile aus dem Bier herauszubekommen. Um die

alkoholischen Dämpfe vollständig zu kondensieren, werden zwei Wasserkühler hintereinander geschaltet. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis die Hälfte der Flüssigkeit abdestilliert ist. Das nun erhaltene alkoholische Destillat, etwa 500 ccm aus 1 Liter Bier, wird noch mehrfach und zwar zuerst unter Alkalizusatz und zur Esterspaltung der gleichen Dampfdestillation unterworfen. Nach 4- bis 6maliger Wiederholung bekommt man allmählich eine konzentrierte alkoholreiche Flüssigkeitsmenge von 100 ccm. Von dem alkoholischen Bierdestillat wird mit dem Pyknometer das spezifische Gewicht bei $+ 15^{\circ}$ C bestimmt, und in der Alkoholtabelle von Windisch werden die dem spez. Gewicht entsprechenden Alkoholprocente abgelesen. Um nach der Methode von Röse-Windisch die Fuselöle in einer alkoholischen Flüssigkeit zu bestimmen, muß die Flüssigkeit ein spezifisches Gewicht von 0,9656 bei 15° C haben, das einem Alkoholgehalt von 24,7 Gewichts-Prozenten oder 30 Volum-Prozenten entspricht.

Das Prinzip der Röse-Windisch'schen Fuselölbestimmungsmethode beruht darauf, daß man den auf einen bestimmten Prozentgehalt gebrachten Alkohol mit Chloroform ausschüttelt, wodurch die höheren Alkohole, die Fuselöle, im Chloroform gelöst werden. Die Volumenzunahme des Chloroforms wird gemessen, und aus dieser Volumenzunahme wird der Gehalt an Fuselölen berechnet. Zu dieser Ausschüttelungsmethode verwendet man eine besondere Schüttelburette, den Röse-Windisch'schen Fuselölapparat.

Das Einstellen des Alkoholgehaltes in der zu untersuchenden Flüssigkeit auf 24,7 Gew. Proz. muß mit größter Genauigkeit vorgenommen werden. Ist der Alkoholgehalt der Alkoholflüssigkeit höher als 24,7 Gew. Proz., so setzt man eine nach Maßgabe der Fuselöltafel berechnete Menge Wasser von $+ 15^{\circ}$ C zu. Ist der Alkoholgehalt niedriger als 24,7 Gew. Proz. in der zu untersuchenden alkoholischen Flüssigkeit, so entnimmt man aus der Tafel für Fuselölbestimmung die Anzahl ccm absoluten Alkohols von 15° C, die auf 100 ccm verdünnten Branntwein zuzusetzen ist. Man bestimmt wieder das spezifische Gewicht und gibt eventuell nochmals das nötige Quantum Alkohol oder Wasser hinzu, um genau das spezifische Gewicht von

0,9656 zu erreichen, das 24,7 Gew. % oder 30 Vol. % Alkohol entspricht.

Hierauf füllt man in einen völlig trockenen Röse-Apparat durch eine lange Trichterröhre so viel bei 15° C temperiertes Chloroform, daß der untere Rand des Chloroformmenciscus genau auf dem Teilstrich 20 einsteht, sodann 100 ccm der zu untersuchenden 30 volumprozentigen alkoholhaltigen Flüssigkeit, endlich 1 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,2857, verschließt mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel und schüttelt 150mal kräftig durch. Dann läßt man das Chloroform bei + 15° C sich wieder absetzen und liest die erhaltene Steighöhe ab. Von dieser bringt man den Nullpunkt in Abzug und liest in der Fuselöltabelle für jeden $\frac{1}{100}$ ccm Steighöhe den Fuselölgehalt in Volumprozenten ab.

Bei alkoholarmen Getränken, wie beim Bier sind zur Erlangung der zur Bestimmung notwendigen 100 ccm alkoholischer Lösung große Mengen des Ausgangsmaterials der Destillation zu unterwerfen. Die Schaffung einer Apparatur, die gestattet mit kleineren Mengen zu arbeiten, bedeutet daher einen erheblichen Vorteil, um so mehr als sich dann Parallelbestimmungen leichter ermöglichen lassen.

Von diesen Erwägungen ausgehend, wurden nach den Angaben von E. Glimm¹⁶⁾ von der Firma Ernst Leiß, Berlin, Mikrofuselöl-Apparate hergestellt. Die Konstruktion dieser kleinen Apparate ist dieselbe, wie die der großen Röse-Apparate, nur ist die Größe des einen Apparates ein Fünftel und die des noch kleineren Apparates $\frac{1}{10}$ der des Röse-Apparates. Die Genauigkeit der Bestimmungen mit den kleinen Fuselöl-Apparaten ist durch Kontrollversuche mit dem großen Röse-Apparat festgestellt worden.

Der Zylinder enthält bei der größeren der Büretten 4 ccm, die Teilung der Röhrenskala geht von 4 bis 5,2 und besitzt dieselbe Unterteilung und Ablesungsmöglichkeit wie die eigentliche Röse'sche Schüttelbürette. Bei der kleineren Konstruktion hat der Zylinder nur 2 ccm Inhalt, die Teilung von 2 bis 2,6 gestattet diesmal eine Ablesung von 0,01 ccm genau und eine einwandfreie Schätzung von 0.005.

Mit diesen kleinen Fuselölapparaten kann man schon Fuselöle in 10 ccm bzw. 20 ccm 24,7 Gew. %

alkoholischer Flüssigkeit bestimmen, während mit dem großen Röse-Apparat erst mit 100 ccm Flüssigkeit eine Fuselölbestimmung ausgeführt werden kann.

Sämtliche Fuselölbestimmungen dieser Arbeit wurden mit den Mikrofuselölapparaten ausgeführt.

Die in den nachfolgenden Tabellen angeführten Fuselölmengen sind in Volumprozenten je 1 Liter Bier berechnet worden.

Die Bildung des Fuselöls in den hellen Bieren.

Um Untersuchungen über die Entstehung der Fuselöle im Bier anzustellen, war es naheliegend, vorher festzustellen, wie sich die Fuselölzahlen in den einzelnen Biersorten verhalten; zumal in der Literatur über Fuselöle im Bier und über Ester der höheren Alkohole, welche wahrscheinlich einen wesentlichen Einfluß auf Geschmack und Aroma des Bieres haben, nur wenig Angaben vorliegen¹⁷⁾.

Es wurde eine Reihe von verschiedenen uns zugänglichen Flaschenbieren auf ihren Fuselölgehalt und auf ihre sonstige Zusammensetzung hin untersucht.

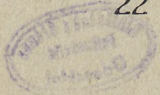
Die Untersuchungsergebnisse sind in der Tabelle I zusammengestellt. Aus dieser geht hervor, daß in hellen und dunklen Bieren stets geringe Fuselölmengen vorhanden sind.

Gleichzeitig ist aus diesen Bieruntersuchungen zu ersehen, daß in den hellen Bieren der Fuselölgehalt niedriger ist als in den dunklen Bieren.

So hat z. B. das dunkle Bier „Thorner Porter“ einen Fuselölgehalt von 0,7445 Vol. ‰ bei einem Alkoholgehalt von 5,38 Gew. %; der „Englische Porter von B. Perkins“ einen Fuselölgehalt von 0,4573 Vol. ‰ bei einem Alkoholgehalt von 6,55 Gew. %; das „Danziger Bockbier“ einen Fuselölgehalt von 0,4125 Vol. ‰ bei einem Alkoholgehalt von 4,8 Gew. %.

Dagegen ist der Fuselölgehalt in den hellen Bieren ein wesentlich geringerer, so z. B. beim „Pilsener Bier“ nur 0,229 Vol. ‰ bei einem Alkoholgehalt von 3,65 Gew. %. Im „Hellen Bier I“ der Brauerei Nr. 1 ist eine Fuselölmenge von 0,226 Vol. ‰ bei einem Alkoholgehalt von 3,74 Gew. % vorhanden.

Die in den verschiedenen Biersorten festgestellten Schwankungen des Fuselölgehaltes veranlaßten uns, einzelne Biertypen nach Möglichkeit während des gan-



zen Gärprozesses zu verfolgen, um die Ursache der Differenz des Fuselölgehaltes aufzuklären. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von verschiedenen Bierarten der Danziger Bierbrauereien auf ihren Fuselölgehalt während der Gärung und Lagerung untersucht.

Es stellte sich heraus, daß die Bildung der Fuselöle in allen Bierarten schon während der Hauptgärung einsetzt und daß der Fuselölgehalt in den hellen verkaufsfertigen Bieren niedriger ist als in den dunklen Bieren.

Wie aus den Untersuchungsergebnissen über den Gärungsverlauf der hellen Biere: „Helles Bier I“ und „Helles Bier II“ der Brauerei 1 und „Helles Bier I“ und „Helles Bier II“ der Brauerei 2 zu ersehen ist, beginnt die Fuselölbildung schon während der Hauptgärung, wobei auch der größte Teil des Fuselöls entsteht. In der darauffolgenden Lagerung des Bieres nimmt der Fuselölgehalt noch weiterhin etwas zu, da die auf den Lagertank mit dem Bier herübergeschlauchte Hefe besonders geeignet ist durch ihr langes Verbleiben im Bier die Umsetzung der Aminosäuren zu vollziehen. Man könnte daher annehmen, daß bei verlängerter Lagerung das Bier dauernd reicher an Fuselölen wird. Der Fuselölgehalt steigt aber nur bis zu einem gewissen Maximum, um dann auch bei weiterer Lagerung sich merklich nicht mehr zu ändern.

Wie aus der vorstehenden Tabelle II ersichtlich, treten schon während der Hauptgärung nachweisbare Mengen Fuselöle auf. Es haben sich nach einer 5tägigen Gärung 0,0958 Vol. ‰ gebildet, und nun steigt der Fuselölgehalt auf 0,1385 Vol. ‰ nach 7 Tagen, 0,1825 Vol. ‰ nach 9 Tagen und 0,2295 Vol. ‰ nach 14 Tagen Gärung an. Die Gärungstemperatur lag zwischen + 6° und + 7° C. Bei der weiteren Nachgärung im Lagertank bei einer Temperatur von - 1° bis + 1° C nimmt der Fuselölgehalt noch weiterhin zu, nämlich von 0,2383 Vol. ‰ in der 3. Woche bis auf 0,2553 Vol. ‰ in der 21. Woche der Lagerung.

Man hat nun ein verkaufsfertiges Bier mit einem Alkoholgehalt von 3.90 Gew. %, mit einer Stammwürze von 12.8%, einem spez. Gew. 1.0131 und einem Fuselölgehalt von 0.2553 Vol. ‰.

Da die Menge des gebildeten Fuselöls in Beziehung zu den im Bier vorhandenen Aminosäuren steht, so

Tabelle I

Analysen verschiedener

Biersorte	Pilsener Urquell	Pilsener Urquell 8 Wochen	Pilsener Urquell 10 Wochen	Thorner Porter	Engl. Porter B. Perkins.	Bockbier 1926 Brauerei I
Spez. Gewicht	1,0129	1,0130	1,0129	1,0241	1,0155	1,0222
Alkoholgehalt	3,66 Gew. ‰	3,65	3,72	5,38	6,55	4,87
	4,59 Vol. ‰	4,58	4,65	6,71	8,15	6,09
Fuselöle in Vol. ‰	0,2016	0,2180	0,2290	0,7445	0,9146	0,4164
Aminosäurestickstoff mg in 100 cem Bier	—	19,2	—	31,4	32,2	27,5
Gesamtsäure in 100 cem Bier g Milchsäure	0,1280	0,1318	0,1308	0,1655	0,1872	0,1202
Esterzahl der flüchtigen Ester in 1 l Bier g Essigsäureester	—	0,1338	—	0,1465	0,2662	—
Stammwürze	12,34%	12,44	12,42	19,50	20,35	16,85

Flaschenbiere

Bockbier 1927	Bockbier 1927 Braueri I	Bockbier 1928 Braueri I	Pilsenator Braueri I	Helles Bier I Braueri I	Helles Bier I Braueri I	Helles Bier I Braueri I	Helles Bier II Braueri I	Hansapils 1927
1,0219	1,0221	1,0217	1,0157	1,0135	1,0132	1,0134	1,0125	1,0138
4,73 5,93	4,83 6,16	4,75 5,94	4,59 5,78	3,74 4,65	3,90 4,88	3,90 4,88	3,17 4,00	3,60 4,51
0,3133	0,4223	0,4125	0,2604	0,2260	0,2136	0,2220	0,1992	0,2240
28,7	28,5	29,2	23,4	—	—	—	18,7	18,6
0,1124	0,1024	0,1015	0,1312	—	—	—	0,0618	0,1244
—	—	0,1255	0,1068	—	—	—	0,1052	0,1143
—	16,85	16,92	14,98	12,40	12,85	12,80	10,80	11,63

Tabelle II.

Gärungs-Untersuchungen eines

Zeitdauer der Gärung	1 Tag	5 Tage	7 Tage	9 Tage	14 Tage
Spez. Gewicht	1,0472	1,0255	1,0235	1,0166	1,0131
Alkoholgehalt	0,16 Gew. ‰	2,60	2,82	3,41	3,90
	0,20 Vol. ‰	3,21	3,56	4,30	4,80
Fuselöle in Vol. ‰	keine nach- weisbar	0,0958	0,1385	0,1825	0,2295
Aminostickstoff direkt im Bier bestimmt in 100 ccm mg N ₂	31,2	30,6	29,4	28,3	23,0
Aminosäure-N mit Hg- Salz ausgefällt mg N ₂ in. 100 ccm Bier	31,6	29,8	29,8	27,2	22,4
Gesamtsäure in 100 ccm Bier g Milchsäure	0,0418	0,0572	0,0615	0,0843	0,1053
Esterzahl Flüchtige Ester in 1000 ccm Bier g Essigsäureester	—	0,0395	0,0593	0,0784	0,0894
Stammwürze	12,55‰	12,65	12,72	12,65	12,70

„Hellen Bieres I“ aus der Bierbrauerei Nr. 1.

3 Wochen Nachgärung	5 Wochen Nachgärung	7 Wochen Nachgärung	11 Wochen Nachgärung	15 Wochen Nachgärung	18 Wochen Nachgärung	20 Wochen Nachgärung	21 Wochen Nachgärung
1,0131	1,0129	1,0130	1,0130	1,0130	1,0130	1,0131	1,0131
3,85 4,80	3,96 4,95	4,02 5,02	4,02 5,03	3,95 4,92	4,02 5,02	3,90 4,88	3,90 4,88
0,2383	0,2392	0,2466	0,2547	0,2523	0,2573	0,2580	0,2553
21,5	21,3	20,6	18,3	18,5	18,2	18,3	18,4
21,8	21,0	19,8	19,5	19,0	18,3	17,8	17,4
0,1045	0,1024	0,0974	0,0980	0,0982	0,0995	0,0912	0,0905
0,1022	0,1142	0,1087	0,1123	0,1145	0,1128	0,1138	0,1147
12,65	12,76	12,85	12,82	12,85	12,75	12,75	12,80

interessiert vor allem noch der Gehalt an letzteren: Es ergibt sich, daß die Aminosäuren nach einem anfänglichen Maximum von 31,6 mgr. N_2 in der Hauptgärung abnehmen und zwar sind nach 14tägiger Gärung nur noch 22,4 mgr. N_2 vorhanden. Eine direkte Proportionalität zwischen steigender Fuselöl- und fallender Aminosäuremenge ist aber nicht festzustellen. Die Gesamtsäure nimmt während der Hauptgärung von 0,0418 gr. bis auf 0,1053 gr. zu und fällt dann langsam wieder nach 21 Wochen Lagerung auf 0,0905 gr. als „Milchsäure“ berechnet.

Auch die flüchtigen Ester zeigen in den ersten 14 Tagen (während der Hauptgärung) stärkeres Ansteigen als während der Nachgärung: Sie nehmen zu von 0,0395 gr. auf 0,0894 gr. und weiter noch bis auf 0,1147 gr. als „Essigester“ berechnet.

Ein ähnliches Bild ergibt Tabelle III, welche den Gärungsverlauf des „Hellen Bieres II“ zeigt. Auch hier beginnt die nachweisbare Fuselölbildung schon in der Hauptgärung nach 4tägiger Gärung mit einem Gehalt von 0,0578 Vol. ‰, steigt nach 14tägiger Gärung auf 0,1836 und nach weiteren 9 Wochen Lagerung auf 0,2466 Vol. ‰. Das Bier hatte ein spez. Gew. von 1,0122, entsprechend einem Alkoholgehalt von 3,18 Gew. % und einem Stammwürzegehalt von 10,8%.

Der Aminosäurestickstoff fällt in der Hauptgärung von 28,6 auf 20,2 am 14. Tage und sinkt dann weiter bei der Lagerung des Bieres, so daß nach 9 Wochen 16,3 mg. N_2 vorhanden sind.

Die Gesamtsäure ist in der Hauptgärung bis auf 0,950 gr. „Milchsäure“ gestiegen und geht dann während der Nachgärung wieder etwas zurück, nach 9 Wochen konnten 0,0770 gr. „Milchsäure“ festgestellt werden.

Die flüchtigen Ester steigen ebenfalls stärker an, während der Hauptgärung von 0,0308 gr. auf 0,0915 und nehmen weiterhin noch zu bis 0,1018 gr. „Essigester“ nach 9 Wochen.

Aus den Untersuchungsergebnissen des Gärungsverlaufs des „Hellen Bieres I“ von der Brauerei 2 – Tabelle IV – ist zu ersehen, daß auch hier die Fuselölbildung in der Hauptgärung nach 5 Tagen bei + 6,5° C in einer Menge von 0,1034 Vol. ‰ und nach 8 Tagen bei + 7,5° C von 0,2245 Vol. ‰ auftritt. Die

Fuselöle nehmen auch in diesem Bier bei weiterem Lagern bei einer Temperatur von $+ 2^{\circ}$ bis $+ 3,5^{\circ}$ C von Woche zu Woche zu, so daß das Bier nach 7wöchiger Lagerung 0,2587 Vol. ‰, nach 10wöchiger Lagerung 0,2650 Vol. ‰ Fuselöle hat bei einem Stammwürzegehalt von 12,55%, einem spez. Gew. von 1,0134 und einem Alkoholgehalt von 3,84 Gew. %.

Der Aminosäurestickstoffgehalt verringert sich im Bier in der Hauptgärung von 29,2 mg N_2 bis 25,4 mg, und ging in der Nachgärung bis auf 18,3 mg N_2 zurück. Die Gesamtazidität des Bieres nimmt in der Hauptgärung nach 8 Tagen bis 0,0935 g „Milchsäure“ zu und steigt anfangs in der Nachgärung auf 0,1168 gr. um nach 10wöchiger Lagerung wieder auf 0,0948 „Milchsäure“ zurückzugehen.

Die flüchtigen Ester bilden sich in der Hauptmenge schon bei der Hauptgärung, nach 8 Tagen sind 0,0862 g „Essigsäureester“ vorhanden. Bei 10wöchiger Lagerung sind die flüchtigen Ester bis auf 0,1095 g „Essigsäureester“ angestiegen.

Die Ergebnisse der Gärungsuntersuchungen des „Hellen Bieres II“ der Brauerei 2 — Tabelle V — zeigen, daß auch in diesem hellen Bier wie in den vorherigen hellen Bieren die Fuselölbildung schon in der Hauptgärung stattfindet, so daß man nach einer 4tägigen Gärung bei einer Temperatur von $+ 7,0^{\circ}$ C einen Fuselölgehalt von 0,0594 Vol. ‰ und nach 8 Tagen bei $+ 3,5^{\circ}$ C. von 0,1537 Vol. ‰ feststellen konnte.

Bei der Lagerung des Bieres bei Temperaturen von $+ 1,0^{\circ}$ C bis $+ 2,5^{\circ}$ C ist auch hier der Fuselölgehalt angestiegen, nach 5 Wochen waren 0,2579 Vol. ‰ vorhanden bei einem Stammwürzegehalt des Bieres von 10,9%, einem spez. Gew. von 1,0124 und einem Alkoholgehalt von 3,28 Gew. %.

Der Aminosäurestickstoff ist in diesem hellen Bier nach 6wöchiger Lagerung von 27,8 mgr. N_2 auf 18,2 mg N_2 zurückgegangen.

Die Gesamtsäure ist in der Hauptgärung nach 8 Tagen bis auf 0,0762 gr „Milchsäure“ und in der Nachgärung — 3 Wochen — dann weiter bis 0,0938 gr. angestiegen, um dann nach weiteren 6 Wochen Lagerung bis auf 0,0764 gr. zurückzugeben.

Tabelle III

Gärungsuntersuchungen eines

Zeitdauer der Gärung	Würze vom Kühlschiff	2 Tage Gärung	4 Tage Gärung	7 Tage Gärung
Spez. Gewicht	1,0422	1,0335	1,0205	1,0180
Alkoholgehalt	—	0,90 Gew. % 1,14 Vol. %	2,17 2,72	2,51 3,14
Fuselöle in Vol. ‰	—	keine nach- weisbar	0,0578	0,1093
Aminostickstoff direkt im Bier bestimmt in 100 ccm mg N ₂	30,7	30,3	28,5	25,0
Aminosäure-N mit Hg- Salz ausgefällt mg N ₂ in 100 ccm Bier	28,6	28,4	28,7	26,0
Gesamtsäure in 100 ccm Bier g Milchsäure	—	0,0416	0,0514	0,0683
Esterzahl Flüchtige Ester in 1000 ccm Bier g Essigsäureester	—	0,0308	0,0524	0,0745
Stammwürze	10,90 ‰	10,55	10,50	10,68

„Hellen Bieres II“ der Bierbrauerei Nr. 1

9 Tage Nachgärung	11 Tage Nachgärung	14 Tage Nachgärung	3 Wochen Nachgärung	5 Wochen Nachgärung	6 Wochen Nachgärung	9 Wochen Nachgärung
1,0150	1,0135	1,0120	1,0120	1,0122	1,0120	1,0122
2,79 3,49	2,96 3,71	3,14 3,93	2,98 3,71	3,14 3,93	3,19 4,00	3,18 4,00
0,1148	0,1278	0,1836	0,2115	0,2328	0,2375	0,2466
23,2	21,2	19,9	18,4	17,0	16,5	16,3
24,2	22,1	20,2	18,8	17,5	17,3	17,8
0,0748	0,0834	0,0950	0,0848	0,0754	0,0762	0,0770
0,0822	0,0885	0,0915	0,0942	0,0985	0,1016	0,1018
10,62	10,89	10,85	10,74	10,82	10,75	10,80

Tabelle IV

Gärungsuntersuchungen eines

Zeitdauer der Gärung	Würze vom Kühlschiff	2 Tage bei + 6° C	5 Tage + 6,5° C
Spez. Gewicht	1,0484	1,0391	1,0153
Alkoholgehalt	—	0,96 Gew. % 1,14 Vol. %	3,43 4,30
Fuselöle in Vol. ‰	—	keine nachweisbar	0,1034
Aminostickstoff direkt im Bier bestimmt in 100 ccm mg N ₃	30,6	29,2	28,1
Aminosäure-N mit Hg-Salz ausgefällt mg N ₃ in 100 ccm Bier	29,2	28,5	27,1
Gesamtsäure in 100 ccm Bier g Milchsäure	0,0422	0,0445	0,0574
Esterzahl der flüchtigen Ester in 1000 ccm Bier g Essigsäureester	—	0,0134	0,0348
Stammwürze	12,52°	12,20	12,20

„Hellen Bieres I“ von der Brauerei Nr. 2

8 Tage + 7° C	2 Wochen Nachgärung + 2° C	5 Wochen Nachgärung + 3° C	7 Wochen Nachgärung + 2,5° C	10 Wochen Nachgärung + 2° C
1,0142	1,0133	1,0132	1,0133	1,0134
3,48 4,36	3,84 4,81	3,90 4,88	3,84 4,81	3,84 4,80
0,2245	0,2401	0,2492	0,2587	0,2650
27,8	21,1	20,5	18,8	18,2
25,4	20,7	20,5	19,6	18,3
0,0935	0,1154	0,1068	0,1024	0,0948
0,0862	0,0982	0,1025	0,1081	0,1095
12,20	12,55	12,65	12,55	12,55

Tabelle V

Gärungsuntersuchungen eines

Zeitdauer der Gärung	Würze vom Kùhlschiff	2 Tage bei + 7,2° C	4 Tage + 7° C
Spez.Gewicht	1,0421	1,0330	1,0197
Alkoholgehalt	—	0,96 Gew. % 1,20 Vol. %	2,01 3,51
Fuselöle in Vol. ‰	—	keine nachweisbar	0,0594
Aminostickstoff direkt im Bier bestimmt in 100 ccm mg N ₂	28,2	27,8	26,3
Aminosäure-N mit Hg-Salz ausgefällt mg N ₂ in 100 ccm Bier	27,8	26,0	24,9
Gesamtsäure in 100 ccm Bier g Milchsäure	0,0382	0,0398	0,0415
Esterzahl der flüchtigen Ester in 1000 ccm Bier g Essigsäureester	—	0,0132	0,0496
Stammwürze	10,90%	10,73	10,85

„Hellen Bieres II“ aus der Brauerei Nr. 2

6 Tage + 4,5° C	8 Tage + 3° C	3 Wochen Nachgärung + 2° C	4 Wochen Nachgärung + 2,5° C	6 Wochen Nachgärung + 1° C
1,0147	1,0126	1,0124	1,0123	1,0124
2,85 3,56	3,02 3,78	3,25 4,08	3,23 4,07	3,28 4,06
0,0965	0,1537	0,2418	0,2492	0,2579
25,6	23,5	20,4	18,2	17,5
23,7	22,5	19,6	17,4	18,2
0,0553	0,0762	0,0938	0,0746	0,0764
0,0784	0,0932	0,0955	0,0972	0,0995
10,62	10,65	10,90	10,95	10,92

Die flüchtigen Ester bildeten sich auch in diesem Bier in der Hauptgärung, nach 8tägiger Gärung entstanden 0,0932 gr. „Essigester“ nach 6wöchiger Lagerung waren 0,0995 gr. „Essigester“ vorhanden.

Der Einfluß der Temperatur auf die Fuselölbildung.

Die Fuselölbildung wird nicht nur von der langen Lagerzeit des Bieres begünstigt, sondern auch die Gärungs- und Lagerungstemperatur übt einen merkbaren Einfluß aus. Aus den folgenden Versuchen in Tabelle VI ist zu ersehen, welche Bedeutung der Temperatur zukommt und welchen Einfluß sie auf die Fuselölbildung bei der Gärung und Lagerung des Bieres ausübt.

Einige Flaschen „Helles Bier II“, vom gleichen Lagerfaß abgefüllt, mit demselben Fuselölgehalt von 0,245 Vol. ‰, wurden teils in dem Lagerkeller der Brauerei bei einer Temperatur von 0° bis + 1° C, teils im Institutskeller bei einer Temperatur von + 15° C gelagert. Diese so verschieden gelagerten Versuchsbiere wurden 6 Monate lang aufbewahrt. Jeden Monat wurde eine Analyse angefertigt und der Fuselölgehalt festgestellt.

Im ersten Monat der Lagerung änderten sich der Fuselölgehalt und die anderen Bestandteile der beiden verschieden gelagerten Biere nicht wesentlich.

In den folgenden Monaten nahm dagegen das bei + 15° C gelagerte Bier ständig von Monat zu Monat an Fuselöl zu, so daß im sechsten Monat der Lagerung der Fuselölgehalt auf 0,3028 Vol. ‰ angestiegen ist gegenüber 0,2572 Vol. ‰ bei dem kühlgelagerten Bier. Auch hat sich das äußere Aussehen des Bieres stark verändert, es war trübe geworden, Eiweißgerinnsel und Hefezellen waren ausgefallen, der Aminosäurestickstoffgehalt war zurückgegangen, die Gesamtazidität und die flüchtigen Ester hatten sich erhöht. Das Bier hatte einen schlechten Geschmack. Die Geschmacksveränderung kann aber in diesem Falle nicht dem erhöhten Fuselölgehalt zugeschrieben werden, sondern der allgemeinen Umwandlung, die es durch die erhöhte Lagerungstemperatur bei + 15° C erlitten hatte.

Dagegen war bei dem Parallelversuch – Tabelle VI – in dem Bier, welches bei 0° bis + 1° C ge-

lagert wurde, der Fuselölgehalt bei einer 6monatigen Lagerung nur auf die Hälfte gestiegen. Im ersten Monat der Lagerung hatte sich ebenfalls, wie im vorigen Versuch, 0,2484 Vol. ‰ Fuselöl gebildet. Bei diesem Versuch stieg der Fuselölgehalt in den folgenden Monaten nur sehr langsam an, so daß nach 6monatiger Lagerung bei 0° in diesem Bier ein Fuselölgehalt von 0,2572 Vol. ‰ festgestellt werden konnte statt eines Fuselölgehaltes von 0,3028 Vol. ‰ des bei + 15° C gelagerten Bieres. Auch sonst hat sich das bei 0° C gelagerte Bier nach 6 Monaten nur wenig geändert, es konnte hier nur eine Spur von Trübung bemerkt werden, es war überhaupt noch gut erhalten und der Geschmack hatte nicht gelitten. Der Aminosäurestickstoff war etwas zurückgegangen von 17,5 mg N₂ auf 16,6 mg N₂. Die Gesamtazidität und die flüchtigen Ester hatten sich nicht wesentlich geändert.

Aus den Ergebnissen dieser beiden Versuchsreihen (Tabelle VI) geht hervor, daß, trotzdem zu diesen beiden Parallelversuchen ein und dasselbe Bier genommen und nur die Lagerungstemperatur variiert wurde, nach 6monatiger Lagerung Biere mit verschiedenem Fuselölgehalt erhalten wurden. Im Bier, das bei höherer Temperatur gelagert wurde, konnte 0,05 Vol. ‰ Fuselöle mehr festgestellt werden. Es muß also angenommen werden, daß der höhere Fuselölgehalt bei dem einen der Bierversuche nur der Einwirkung der höheren Lagerungstemperatur des Bieres zuzuschreiben ist.

In den Tabellen VII und VIII soll der Einfluß der Temperatur auf die Fuselölbildung bei der Gärung der Bierwürze gezeigt werden. Ähnlich den Endvergärungsproben wurden einige Gärversuche ausgeführt, und die betreffenden Proben auf ihren Fuselölgehalt untersucht. Zur Vergärung wurden normale Würzen heller Biere verwendet.

Ein Liter Bierwürze wurde mit einer bestimmten Menge Brauereihefe angestellt und bei einer bestimmten konstanten Temperatur drei bis vier Tage lang vergoren. Bei den einzelnen Versuchen wurden verschiedene Hefemengen angewandt, außerdem wurden die Vergärungstemperaturen variiert. Bei diesen Gärversuchen, welche bei Temperaturen über + 10° C ausgeführt wurden, haben sich stets Fuselöle gebildet.

Tabelle VI

Untersuchungsergebnisse eines verkaufsfertigen „Hellen Bieres II“ in Flaschen im Keller des Chem. Instituts bei + 15° C
6 Monate lang gelagert.

Zeitdauer der Lagerung	1 Monat	2 Monat.	3 Monat.	4 Monat.	5 Monat.	6 Monat.
Spez. Gewicht	1,0123	1,0123	1,0125	1,0124	1,0125	1,0123
Alkoholgehalt	3,17 Gew. ‰ 4,00 Vol. ‰	3,15 3,96	3,14 3,94	3,18 4,00	3,14 3,94	3,19 4,00
Fuselöle in Vol. ‰	0,2450	0,2487	0,2675	0,2784	0,2846	0,3028
Aminostickstoff direkt im Bier bestimmt in 100 ccm Bier mg N ₂	18,3	18,7	18,0	—	—	—
Aminosäure-N mit Hg-Salz ausgefällt mg N ₂ in 100 ccm Bier	17,2	16,8	17,4	15,3	14,0	15,2
Gesamtsäure in 100 ccm Bier g Milchsäure	0,0768	0,0904	0,1076	0,1194	0,1325	0,1346
Esterzahl der flüchtigen Ester in 1000 ccm Bier g Essigsäureester	0,1018	0,1072	0,1145	0,1234	0,1302	0,1283
Stammwürze	10,7‰	10,65	10,72	10,75	10,76	10,75

Untersuchungsergebnisse eines verkaufsfertigen „Hellen Bieres II“ in Flaschen im Lagerkeller der Brauerei I bei + 1° bis - 1° C 6 Monate lang gelagert.

1 Monat	2 Monat.	3 Monat.	4 Monat.	5 Monat.	6 Monat.
1,0124	1,0123	1,0124	1,0125	1,0123	1,0125
3,19 Gew % 4,00 Vol. %	3,15 3,93	3,14 3,92	3,19 4,00	3,18 4,00	3,25 4,07
0,2484	0,2465	0,2518	0,2542	0,2554	0,2572
18,9	18,5	17,9	—	—	—
17,5	17,1	16,8	16,7	16,5	16,6
0,0774	0,0782	0,0826	0,0793	0,0785	0,0793
0,1016	0,1038	0,1085	0,1062	0,1040	0,1022
10,88	10,65	10,70	10,75	10,65	10,95

Tabelle VII

Gärungsversuche mit normalen

Bierwürze	Helles Bier II Würze	Helles Bier II Würze	Helles Bier II Würze	Helles Bier I Würze
Würzemenge	1 l	1 l	1 l	1 l
Zeitdauer der Gärung	4 Tage	4 Tage	4 Tage	4 Tage
Vergärungstemperatur	+ 14° C	+ 16° C	+ 25° C	+ 20° C
Hefemenge g pro 1 l	25	25	25	20
Spez. Gewicht	1,0150	1,0153	1,0110	1,0113
Alkoholgehalt	2,50 Gew % 3,18 Vol %	2,95 3,45	3,31 4,14	3,60 4,51
Fuselöle	0,1066	0,1123	0,2362	0,2334
Aminosäurestickstoff in 100 ccm Bier mg N ₂	25,4	22,1	18,4	19,8
Gesamtsäure in 100 ccm Bier g Milchsäure	0,0602	0,0604	0,0645	0,0688
Esterzahl der flüchtigen Ester in 1000 ccm Bier g Essigsäureester	0,1073	0,1085	0,1145	0,1120

Bierwürzen der Brauerei Nr. 1

Helles Bier I Würze	Helles Bier I Würze	Helles Bier II Würze	Helles Bier II Würze	Helles Bier II Würze	Helles Bier II Würze
1,5	1,5 1	1 1	1 1	1 1	1 1
4 Tage	4 Tage	3 Tage	3 Tage	3 Tage	3 Tage
+ 20° C	+ 20° C	+ 20° C	+ 20° C	+ 18° C	+ 30° C
25	30	20	20	20	20
1,0105	1,0108	1,0116	1,0108	1,0109	1,0108
3,72 4,70	3,90 4,88	3,14 3,93	3,37 4,22	3,37 4,22	3,37 4,22
0,2388	0,2365	0,2282	0,2295	0,2128	0,2488
19,5	18,8	19,3	18,4	20,8	18,4
0,0685	0,0708	0,0622	0,0635	0,0608	0,0645
0,1124	0,1086	0,1124	0,1192	0,1055	0,1114

Tabelle VIII
Gärungsversuche mit normalen Bierwürzen der Brauerei Nr. 1

Bierwürze	Helles Bier I Würze	Helles Bier II Würze	Helles Bier II Würze	Dunkles Bier Würze
Würzmenge	2 l	1 l	1 l	2 l
Zeitdauer der Gärung	4 Tage	4 Tage	3 Tage	3 Tage
Vergärungstemperatur	+ 25° C	+ 12° C	+ 22° C	+ 25° C
Hefemenge g pro 1 l	25	15	15	20
Spez. Gewicht	1,0110	1,0201	1,0108	1,0170
Alkoholgehalt	3,75 Gew. % 4,65 Vol. %	1,61 2,02	3,31 4,14	3,48 4,38
Fuselöle ccm in 1 l Bier	0,2567	0,0595	0,2382	0,2548
Aminosäurestickstoff in 100 ccm Bier mg N ₂	18,6	22,4	20,2	19,2
Gesamtsäure in 100 ccm Bier g Milchsäure	0,0696	0,0600	0,0625	0,0745
Esterzahl der flüchtigen Ester in 1000 ccm Bier g Essigsäureester	0,1284	0,0986	0,1140	0,1126

Wie aus den Versuchsergebnissen der Tabelle VII zu ersehen ist, übt die Temperatur bei der Gärung auf die Bildung des Fuselöls einen merklichen Einfluß aus. Es wurden z. B. drei Gärversuche von je 1 Liter Bierwürze mit 25 g Hefe angestellt und 4 Tage lang bei verschiedenen Temperaturen vergoren: So bekam man bei Vergären dieser Bierwürze bei $+ 14^{\circ}$ C einen Fuselölgehalt im Bier von nur 0.1066 Vol. ‰, beim Vergären bei $+ 25^{\circ}$ C dagegen schon einen Fuselölgehalt von 0.2362 Vol. ‰. Aus diesen Gärversuchen ersieht man, daß bei sonst gleichen Bedingungen der zur Vergärung angestellten Würze die bei höherer Temperatur vergorene Würze ein fuselölreicheres Bier liefert.

O. Emerling¹⁸⁾ beobachtete, daß die Temperatur, bei welcher die alkoholische Gärung in der Spiritusbrennerei verläuft, eine wichtige Rolle bei der Fuselölbildung spielt; dies wird auch durch die Erfahrung der Praxis gestützt, daß ein bei höherer Temperatur gewonnener Spiritus fuselölreicher ist.

In weiteren Versuchen der Tabelle VII konnte gezeigt werden, daß die angewandten Hefemengen keinen wesentlichen Einfluß auf die Erhöhung des Fuselölgehaltes bei der Gärung haben. Zu diesem Zweck wurden drei Gärversuche ausgeführt:

Je 1 Liter Bierwürze wurde bei einer konstanten Temperatur von $+ 20^{\circ}$ C vier Tage lang mit verschiedenen Hefemengen vergoren. Beim ersten Versuch wurde die Würze mit 20 g Hefe angestellt und man erhielt ein Bier mit einem Fuselölgehalt von 0,2334 Vol. ‰. Beim zweiten Versuch zu dem 25 g Hefe angewandt wurden, ergaben sich 0.2388 Vol. ‰ Fuselöle und beim dritten Versuch mit 30 g Hefe resultierten 0.2365 Vol. ‰ Fuselöle. Die Hefemenge hat also bei sonst gleichen Gärbedingungen keinen Einfluß auf die Erhöhung des Fuselölgehaltes bei der Gärung. Man kann deshalb annehmen, daß die Menge der bei der Biergärung gebildeten Fuselöle weniger von der angewandten Hefemenge abhängt als gerade von der Temperatur, bei welcher die Gärung oder Lagerung verläuft. Diese Endvergärungsversuche zeigen aber auch daß, wenn man normale Bierwürzen bei höherer Temperatur 3 bis 4 Tage vergären läßt, man Biere mit einem Fuselölgehalt erhält, welcher dem Fuselölgehalt in den Brau-

Tabelle IX

Gärungsuntersuchungen eines

Zeitdauer der Gärung	Würze vom Kühlschliff	5 Tage bei +8,5° C	7 Tage bei +8° C	2 wöchentl. Nachgärung bei 0° C
Spez. Gewicht	1,0518	1,0260	1,0231	1,0170
Alkoholgehalt	—	2,60 Gew. % 3,21 Vol. %	2,90 3,64	3,44 4,36
Fuselöle in Vol. ‰	—	0,10576	0,1530	0,3080
Aminostickstoff direkt im Bier bestimmt in 100 ccm mg N ₂	32,2	30,8	28,3	21,5
Aminosäure-N mit Hg-Salz ausgefällt mg N ₂ in 100 ccm Bier	32,4	29,2	26,7	20,9
Gesamtsäure in 100 ccm Bier g Milchsäure	0,0595	0,0624	0,0763	0,0993
Esterzahl der flüchtigen Ester in 1000 ccm Bier g Essigsäureester	—	0,0556	0,0762	0,1078
Stammwürze	12,72%	12,82	12,85	12,65

„Dunklen Bieres I“ der Brauerei Nr. 1

3 wöchentl. Nachgärung bei — 1° C	6 wöchentl. Nachgärung bei 0° C	10 wöchentl. Nachgärung bei — 2° C	14 wöchentl. Nachgärung bei — 1° C	16 wöchentl. Nachgärung bei — 1° C
1,0171	1,0170	1,0170	1,0172	1,0170
3,40 4,29	3,42 4,29	3,54 4,45	3,48 4,36	3,54 4,44
0,3132	0,3164	0,3124	0,3157	0,3176
18,8	18,4	18,0	17,2	18,5
20,1	19,5	19,2	18,4	18,8
0,0945	0,0876	0,0792	0,0768	0,0825
0,1132	0,1163	0,1194	0,1215	0,1226
12,72	12,75	12,80	12,68	12,75

ereibieren nach einigen Wochen Lagerung ungefähr entsprechen würde. Verkaufsfertiges „Helles Bier I“ aus der Brauerei Nr. 1 enthält nach einer 5wöchigen Nachgärung 0,2342 Vol. ‰ Fuselöl; eine entsprechende Menge 0,2334 Vol. ‰ erhält man, wenn man normale Würze des „Hellen Bieres I“ 4 Tage lang mit 20 g Hefe bei + 20° C vergären läßt. Ein normal vergorenes Brauereibier „Helles Bier II“ enthält nach einer Lagerung von 2 Wochen 0,2115 Vol. ‰ Fuselöle; ebensoviel Fuselöl erhält man bei einer 3tägigen Endvergärung von normaler Würze des „Hellen Bieres II“ mit 20 g Hefe bei einer Temperatur von + 18° C, es entstehen dann 0,2128 Vol. ‰ Fuselöle.

Von den einzelnen Bieren — Tabelle I — wurde auch „Pilsener Urquell“ auf seinen Fuselölgehalt untersucht. In einer Probe frisch importierten „Pilseners“ konnte ein Fuselölgehalt von 0,2016 Vol. ‰ festgestellt werden. Dagegen wurde nach einer Lagerung von 10 Wochen bei + 5° C in demselben „Pilsener“ ein Fuselölgehalt von 0,229 Vol. ‰ gefunden.

Das Pilsener Bier, das in Flaschen lagerte, hat hier eine Nachgärung durchgemacht, bei welcher, sich weitere Fuselöle bildeten. In dem 10 Wochen gelagerten Pilsener Bier ist eine schwache Hefetrübung entstanden, trotzdem waren Geruch und Geschmack des Bieres vollkommen einwandfrei.

Die Fuselölbildung in den dunklen Bieren.

Die Bildung des Fuselöles bei dem Vergären von dunklen Bierwürzen verläuft ebenso wie bei dem Vergären von hellen. Bei den dunklen Bieren wird das Fuselöl, wie aus den Versuchen der Tabellen IX, X, XI zu ersehen ist, auch schon während der Hauptgärung gebildet. Nach dem 3. Tage der Hauptgärung beginnt gewöhnlich die meßbare Fuselölbildung, welche im Laufe der Gärung weiterhin noch zunimmt. Auch in der Nachgärung erfahren die Fuselöle in diesem Bier einen beträchtlichen Zuwachs, zumal der Aminosäurestickstoffgehalt in den dunklen Bieren ein höherer ist als in den hellen, so daß die dunklen Biere fuselölreicher sind als die hellen Biere.

In den folgenden Tabellen IX, X und XI wurde der Gärungsverlauf von folgenden Bieren untersucht:

„Dunkles Bier“ der Brauerei 1.

„Bockbier I“ und „Bockbier II“ der Brauerei 2.

Im „Dunklen Bier I“ der Brauerei I – Tabelle IX – bilden sich die Fuselöle schon in der Hauptgärung, nach einer 5tägigen Gärung konnten 0,10576 Vol. ‰ Fuselöle nachgewiesen werden, bei einem spez. Gew. des Bieres von 1,0260, einem Alkoholgehalt von 2,60 Gew. % und 29,2 mg Aminosäurestickstoff, wobei das Bier einen Anfangsgehalt von 32,4 mg Aminosäurestickstoff hatte. Im weiteren Verlauf der Gärung nimmt die Aminosäurestickstoffmenge im Bier ab, dagegen der Fuselölgehalt zu; so daß nach 2wöchiger Nachgärung dasselbe „Dunkle Bier I“ einen Fuselölgehalt von 0,3080 Vol. ‰ hatte. Dagegen betrug die Aminosäurestickstoffmenge nur 21,5 mgr N. Es wurden dem in der Nachgärung befindlichen „Dunklen Bier I“ noch einige Proben nach drei-, sechs-, zehn-, vierzehn- und sechzehnwöchiger Lagerung entnommen. Es hat sich gezeigt, daß das Bier um so mehr Fuselöle bildet, je länger es lagert, so daß bei einer Lagerung von 16 Wochen im Lagertank bei einer Temperatur von -1°C bis $+1^{\circ}\text{C}$ im „Dunklen Bier I“ ein Fuselölgehalt von 0,3176 Vol. ‰ nachgewiesen werden konnte bei einem spez. Gew. des Bieres von 1,0170, einem Alkoholgehalt von 3,54 Gew. % und mit einem Stammwürzegehalt von 12,75%. Dabei ist der Aminosäurestickstoffgehalt auf 18,8 mg zurückgegangen. Die Gesamtazidität und die flüchtigen Ester haben sich im „Dunklen Bier I“ in der Hauptmenge schon in der Hauptgärung gebildet und bei der Lagerung nur wenig verändert, so daß die Gesamtsäure nach einer 16wöchentlichen Lagerung in 100 ccm Bier 0,0825 g, auf „Milchsäure“ berechnet, enthält, und an flüchtigen Estern haben sich 0,1226 g „Essigester“ gebildet.

Es wurde weiter die Fuselölbildung bei der Gärung und der Lagerung zweier dunkler Biere „Bockbier“ verfolgt. Auch bei der Untersuchung dieser dunklen Biere zeigte es sich, daß die Fuselölbildung bereits in der Hauptgärung einsetzt.

Nach einer 3tägigen Gärung konnte im „Bockbier I“ – Tabelle X – eine Fuselölmenge von 0,01984 Vol. ‰ bei einem Alkoholgehalt von 0,80 Gew. % festgestellt werden, wobei die Aminosäurestickstoffmenge, welche

Tabelle X Gärungsuntersuchungen eines dunklen Bieres

Zeitdauer der Gärung	Würze vom Kühlschiff	3 Tage Gärung + 4 °C	6 Tage Gärung + 6 °C	8 Tage Gärung + 6 °C	14 Tage Gärung + 2 °C
Spez. Gewicht	1,0652	1,0601	1,0256	1,0253	1,0239
Alkoholgehalt	—	0,80 Gew. °/° 1,00 Vol. °/°	3,59 4,49	3,88 4,85	4,69 5,84
Fuselöle in Vol. °/°	—	0,0198	0,1292	0,1748	0,3082
Aminostickstoff direkt im Bier bestimmt in 100 ccm mg N ₂	34,5	30,6	27,6	25,8	22,4
Aminosäure-N mit Hg-Salz ausgefällt mg N ₂ in 100 ccm Bier	33,5	31,6	26,7	27,2	22,8
Gesamtsäure in 100 ccm Bier g Milchsäure	0,0618	0,0622	0,0664	0,0770	0,1146
Esterzahl der flüchtigen Ester in 1000 ccm Bier g Essigsäureester	—	0,0542	0,0735	0,0828	0,1020
Stammwürze	16,91°/°	16,85			

„Bockbier I“ der Brauerei Nr 2

1 Woche Nachgärung + 3,0° C	2 Wochen Nachgärung + 2,0° C	3 Wochen Nachgärung + 2,0° C	4 Wochen Nachgärung + 1,5° C	5 Wochen Nachgärung — 1,0° C	6 Wochen Nachgärung — 1,0° C	7 Wochen Nachgärung — 1,0° C
1,0230	1,0228	1,0229	1,0230	1,0230	1,0230	1,0228
4,87 6,10	4,81 6,01	4,70 5,85	4,87 6,09	4,87 6,09	4,81 6,01	4,87 6,09
0,3076	0,3083	0,31897	0,3173	0,3184	0,3265	0,3270
20,7	—	—	—	—	—	—
21,7	21,6	20,8	20,7	21,2	20,4	20,2
0,1132	0,1114	0,1063	0,1092	0,1050	0,1032	0,1022
0,1025	0,1122	0,1254	0,1325	0,1354	0,1348	0,1363
				17,40	17,35	17,40

Tabelle XI

Gärungsuntersuchungen eines dunklen Bieres

Zeitdauer der Gärung	Würze vom Kühlschiff	3 Tage Gärung bei + 6,5° C	6 Tage Gärung + 5,5° C	10 Tage Gärung + 6,5° C	13 Tage Gärung + 4,5° C
Spez. Gewicht	1,0645	1,0596	1,0305	1,0265	1,0224
Alkoholgehalt	—	0,85 Gew. 1,07 Vol. ‰	3,71 4,63	4,12 5,16	4,69 5,86
Fuselöle in Vol. ‰	—	0,0186	0,1860	0,2985	0,3064
Aminostickstoff direkt im Bier bestimmt in 100 ccm mg N ₂	34,8	30,9	27,2	24,5	22,7
Aminosäure-N mit Hg-Salz ausgefällt mg N ₂ in 100 ccm Bier	34,3	32,1	29,7	25,3	23,4
Gesamtsäure in 100 ccm Bier g Milchsäure	—	0,0607	0,0742	0,0884	0,1238
Esterzahl der flüchtigen Ester in 1000 ccm Bier g Essigsäureester	—	0,0612	0,0743	0,0931	0,1080
Stammwürze	16,73‰	16,95	16,65	16,65	16,88

„Bockbier II“ der Brauerei Nr. 2

1 Woche Nachgärung + 20° C	2 Wochen Nachgärung + 20° C	3 Wochen Nachgärung + 2,5° C	4 Wochen Nachgärung + 20° C	5 Wochen Nachgärung — 10° C	6 Wochen Nachgärung — 10° C
1,0224	1,0223	1,0224	1,0224	1,0223	1,0222
4,79 5,96	4,75 5,93	4,69 5,86	4,68 5,78	4,75 5,93	4,75 5,93
0,3128	0,3135	0,3114	0,3183	0,3222	0,3264
—	—	—	—	—	—
22,5	22,6	21,7	21,5	21,5	21,2
0,1163	0,1123	0,1074	0,1082	0,0995	0,1042
0,1096	0,1173	0,1254	0,1288	0,1316	0,1328
		16,90	17,10	17,05	17,05

in der Bierwürze in einer Menge von 33,5 mg vorhanden war, auf 31,7 mg Amnosäurestickstoff zurückgegangen ist.

Bei dem „Bockbier II“ — Tabelle XI — ist nach einer 3tägigen Gärung bei einer Temperatur von + 6,5° C ein Fuselölgehalt von 0,0186 Vol. ‰ ermittelt worden bei einem Alkoholgehalt von 0,85 Gew. %, wobei die Aminostickstoffmenge von 34,3 mg. auf 32,1 mg. sich verringerte. — Im weiteren Verlauf der Gärung nahm der Fuselölgehalt in beiden, „Bockbieren“ langsam aber stetig zu, so daß derselbe nach einer 13tägigen Gärung beim „Bockbier I“ 0,3082 Vol. ‰ bei einem Alkoholgehalt von 4,69 Gew. % mit einem Aminosäurestickstoffgehalt von 22,8 mg und einem Gesamtsäuregehalt von 0,1146 gr betrug. Die Esterzahl erhöhte sich von 0,0542 gr auf 0,1020 gr.

Das „Bockbier II“ hatte nach einer 13tägigen Gärung bei einer Temperatur 6,5° C 0,3064 Vol. ‰ Fuselöl bei einem Alkoholgehalt von 4,69 Gew. % einer Aminosäurestickstoffmenge von 23,7 mg einem Gesamtsäuregehalt von 0,1238 gr und einer Esterzahl von 0,1080 g „Essigester“.

Zur Nachgärung wurde das Bier auf Lagerfässer geschlaucht und bei einer Temperatur von - 1° C bis + 2,5° C gelagert. Bei der darauffolgenden 6wöchigen Lagerung wurde jede Woche eine Probe entnommen und untersucht. Wie aus den Analyseergebnissen der Bockbiere zu ersehen ist, steigt der Fuselölgehalt auch bei der Nachgärung.

Da das Bier nach 6wöchiger Lagerung zum Ausschank kommt, war es nicht möglich, den weiteren Verlauf der Fuselölbildung zu verfolgen.

Das zum Verkauf gebrachte „Bockbier I“ hatte nach 7wöchiger Lagerung einen Fuselölgehalt von 0,3270 Vol. ‰ bei einem Alkoholgehalt von 4,87 Gew. %, mit einem spez. Gew. des Bieres von 1,0228 und einem Stammwürzegehalt von 17,40%. Der Aminosäurestickstoff ist bei diesem Bockbier bis auf 20,2 mg und die Gesamtsäure des Bieres ist bis 0,1022 g, auf „Milchsäure“ berechnet zurückgegangen, die flüchtigen Ester haben sich bis auf 0,1363 g, als „Essigester“ berechnet, angereichert.

Bei dem verkaufsfertigen „Bockbier II“ mit einem spez. Gew. 1,022 und einem Alkoholgehalt von 4,75

Gew. % und Stammwürze 17,05% war nach 6wöchiger Lagerung bei einer Temperatur von $-1,5^{\circ}$ bis $+2,5^{\circ}$ C der Fuselölgehalt auf 0.3264. Vol. ‰ gestiegen, wobei der Aminosäurestickstoffgehalt bis auf 21.2 mg und die Gesamtazidität in diesem Bier bei einer 6wöchigen Lagerung bis auf 0.1042 g „Milchsäure“ gesunken und die flüchtigen Ester bis auf 0,1328 g „Essigester“ gestiegen sind.

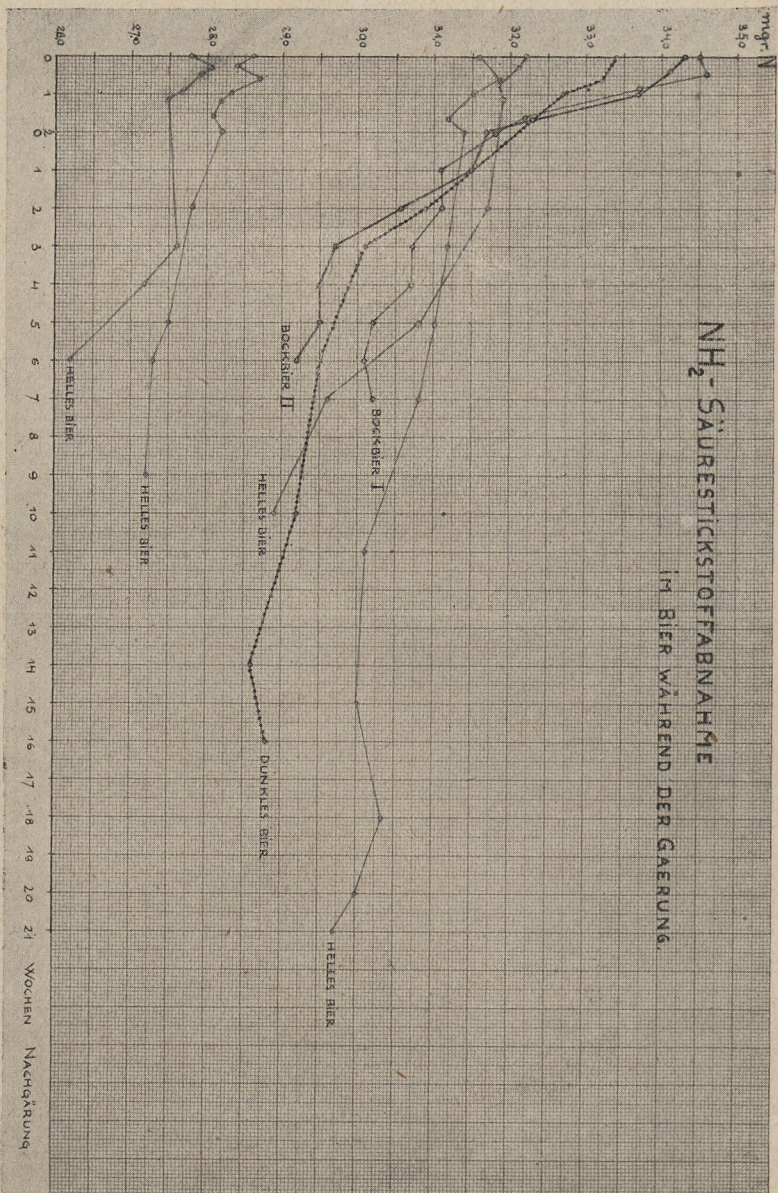
In der Kurventafel ist die Aminosäurestickstoffabnahme während des Gärungsverlaufs in den einzelnen zur Untersuchung gelangten Biersorten graphisch dargestellt worden.

Die verschiedenen Fuselölmengen in den dunklen Bieren, gegenüber den Fuselölmengen in den hellen Bieren, müssen vor allem auf die verschiedene Führung der Keim- und Darrprozesse der dunklen und hellen Malze zurückgeführt werden.

Zur Gewinnung eines hellen Malzes läßt man möglichst eiweißarme Gerste verhältnismäßig kurz keimen und sorgt durch schnelles Darren für rasche Entfernung des Wassers. Durch diese Umstände ist der Eiweißabbau nicht so weit getrieben wie bei den dunklen Malzen, bei denen die Eiweißstoffe eine viel stärkere Veränderung erleiden dadurch, daß man eiweißreiche Gersten auswählt, sie länger keimen läßt und langsamer aber bei höheren Temperaturen darrt. Dabei sollen aus Kohlehydraten und den Spaltungsprodukten der Eiweißkörper bei Gegenwart von Wasser hocharomatische Stoffe, Farbstoffe „Melanoidine“ und andere unvergärbare Geschmacksprodukte erzeugt werden.

Die dunklen und hellen Malze unterscheiden sich prozentual nicht viel bezüglich der Kohlenhydrate, wenn sie zum Vermaischen kommen. Ihr charakteristischer Unterschied besteht neben der Farbe und dem Aroma wesentlich in dem verschieden weit geführten Eiweißabbau.

Die Eiweißspaltung im dunklen Malz wird schon beim Keim- und Darrprozeß so geführt, daß ein weitgehender Abbau der Eiweißstoffe in die einfachsten Spaltprodukte, die Aminosäuren, durchgeführt wird. So sind auch beim Vergären dieser aminosäurereichen Würzen — es ist in diesen zirka 10% Aminostickstoff mehr vorhanden — die Bedingungen für die Bildung



von Fuselölen besonders günstig, da die Hefe hier genügend Aminostickstoffmaterial vorfindet, sehr lange mit dem Bier in Berührung bleibt und so ein fuselöl-reicheres Gärprodukt liefern kann.

Die Hefe kann zu ihrem Aufbau den Stickstoff des Eiweißes nicht direkt verwenden, sondern nur den Stickstoff aus den niederen Spaltungsprodukten, den Aminosäuren; so müssen, wenn in einer Würze Eiweißstoffe vorhanden sind, aber keine Aminosäuren, die eiweißspaltenden Enzyme in Tätigkeit treten, um so viel Nahrungsstoffe zu bilden, wie die Hefe benötigt. In solchen Fällen sind die Gärungsnebenenerzeugnisse nur in beschränkter Anzahl vorhanden.

Sind in der Würze zu viel Aminosäuren vorhanden, was bei langgewachsenen und eiweißreichen Malzen, niedriger Darrtemperatur, feuchtem Lagern und Maischen bei einer die proteolytischen Enzyme begünstigenden Temperatur vorkommen kann, so hat die Hefe eine Eiweißüberernährung, die Sproßtätigkeit wird erhöht und der Fuselölgehalt wird ein höherer sein.

Wenn es sich hier auch nur um geringe Mengen von Umwandlungsprodukten handelt, so können sie doch eine Rolle spielen und den Geschmacksunterschied in den Bieren in gewisser Richtung beeinflussen.

Es sollen an den Vorgängen bei der Fuselölbildung auch die Salze des Brauwassers bzw. der Salzgehalt und die Salzarten in den gärenden Würzen nicht ganz unbeteiligt sein.

Weiter können noch die Anteile der Gärungsnebenenerzeugnisse nach der einen oder anderen Richtung beeinflusst werden; so durch lange oder zu oft gewässerte Hefe, von der Hefeführung, vom Alter der Hefe und besonders von der Heferasse — wie dies Luers zeigte, — durch das Hefegeben aus einer vergorenen Flüssigkeit eines Boffichs in den anderen, durch Behandeln der Anstellhefe mit Säure oder Alkali, durch den Säuregrad der Würze, durch Zugabe von etwas Extrakt aus autolyzierter Hefe, weiter dadurch daß die Hefe längere oder kürzere Zeit in der Gärflüssigkeit schweben bleibt. — Wie aus diesen Ueberlegungen zu ersehen ist, kann die Möglichkeit der Fuselölbildung im Bier von den allerverschieden-

sten Umständen und ganz besonderen Bedingungen, die bei der Gärung und bei der Lagerung des Bieres auftreten, abhängig sein.

Nach P. M u m m e ¹⁷⁾ sollen die Fuselöle aber in der Mehrzahl nicht so sehr als Träger des Aromas wie als dessen Lösungsmittel anzusehen sein. Zwar werden durch die Ester der höheren Alkohole alle möglichen Geruchstoffe erzeugt, sie werden aber allein, ohne die Anwesenheit der höheren Alkohole, nicht jene Feinheit des Aromas im Bier erzeugen können wie mit diesen. Trotz der geringen Menge der höheren Alkohole bewirken diese doch eine Dispersitätserhöhung.

Gleichzeitig hat sich aber wiederum gezeigt ¹⁸⁾, daß schon geringste Mengen von fast sämtlichen Bestandteilen des Fuselöls einen merkbaren nachteiligen Einfluß auf die Schaumhaltigkeit des Bieres ausüben können.

Die berauschende Wirkung des Bieres kann nicht dem Fuselölgehalt im Bier zugeschrieben werden, da erfahrungsgemäß Jungbiere physiologisch viel wirksamer sind, trotzdem sie oder jedenfalls weniger Fuselöle enthalten, als gelagerte Biere, in welchen durch die längere Lagerungszeit die Fuselölmenge sich erhöht hat.

Aus allen diesen Erwägungen heraus kann man den Schluß ziehen, daß die Gärungsnebenerzeugnisse, die aus den Eiweißspaltungsprodukten stammen, im besonderen die Fuselöle bzw. ihre Ester, trotz ihrer minimalen Menge im Bier doch einen nicht geringen Einfluß auf das Aroma und den Geschmack des Bieres ausüben können.

Zusammenfassend kann über die Fuselölbildung während der Gärung des Bieres folgendes gesagt werden:

Die Fuselöle bilden sich bei hellen und dunklen Bieren schon in der Hauptgärung und sind bei den untersuchten Bieren nach 3- bis 4tägiger Gärung nachweisbar. Der Aminosäurestickstoff nimmt zwar mit zunehmender Fuselölbildung ab, doch ist eine regelrechte Proportionalität nicht festzustellen. Eine Differenz heller und dunkler Biere liegt darin, daß in ersteren die Fuselölmenge geringer ist.

Außer von der Menge der Aminosäuren ist die Fuselölbildung und -zunahme noch von anderen Faktoren abhängig: von der Lagerzeit und von der Gärungs- bzw. Lagerungstemperatur. Je länger ein Bier lagert, desto höher wird unter sonst gleichen Bedingungen sein Gehalt an Fuselöl; allerdings scheint hier nach einer bestimmten Zeit ein Maximum einzutreten, über welches hinaus keine weitere Zunahme mehr erfolgt. Eine Erhöhung der Gär- und Lagerungstemperatur bewirkt ebenfalls und in viel stärkerem Maße ein Ansteigen des Fuselölgehaltes, so erhält man aus der normalen Würze des hellen Bieres I nach einer 4-tägigen Vergärung bei 20° dieselbe Anzahl Fuselöle, wie bei einer 3wöchigen Lagerzeit und Nachgärung unter gewöhnlichen Bedingungen.

Literaturverzeichnis.

- 1) Felix Ehrlich: Zeitschr. d. Ver. Deutsch. Zuck. Ind. S. 539, 1905.
Bioch. Zeitschr. Bd. 1, S. 8, 1906.
Bioch. Zeitschr. Bd. 2, S. 52, 1907.
Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 39, S. 4079, 1906.
- 2) E. Schulze: Landwirtschaftl. Jahrbücher Bd. 35, 1906.
- 3) Lindner u. Stockhausen: Wochenschr. f. Brauerei, 23, 1906.
- 4) J. Meisenheimer: (Hoppe-Seyler) Zeit. f. physiol. Chem. Bd. 104, 1919.
- 5) F. Ehrlich: Ber. d. V. Int. Kong. f. angew. Chem. 1903.
Zeit. d. Ver. f. Zuck. Ind. Bd. 54, 1904.
- 6) Kutscher: Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 32 1901.
E. Ehrlich u. Wendel: Biosch. Zeit. 8, 1908.
E. Abderhalden und K. Pringsheim:
Hoppe-Seyler, Zeit. f. physiol. Chem. Bd. 59, 1909.
- 7) H. Lüers: Wochen. f. Brauerei Bd. 42, 1925.
- 8) F. Ehrlich: Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell. 40, 1907.
Biochem. Zeit. 18, 1909.

- 9) F. Ehrlich: Zeit. f. angew. Chem. Bd. 27, 1914.
 - 10) O. Neubauer und Fromherz: Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 70, S. 325, 1910.
 - 11) F. Ehrlich und Distschimuka: Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 45, S. 1006, 1912.
 - 12) H. Pringsheim: Bioch. Zeit. 8, 1908.
 - 13) F. Ehrlich u. Jacobsen: Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 44, S. 888, 1911.
 - 14) C. Neuberg u. Kerb: Bioch. Zeit. 40, 1912 und 67, 1914.
 - 15) Windisch: Zeit. f. angew. Chem. 2, S. 426.
 - 16) E. Glimm: Zeit. f. Unters. d. Lebensmittel, Bd. 55, 1928.
 - 17) D. Mumme: Zeit. f. gesamt. Brauereien, Bd. 47, 1924.
Rudolf Otto: Doktor-Dissertation. T. H. Breslau 1927.
Windisch, Reimers und Hirschbruch: Wochenschr. f. Brauer. 1915, S. 1.
H. Luers u. G. Opekar: Wochenschr. für Brauerei 1925, S. 49.
 - 18) O. Emerling: Ber. d. Deut. Chem. Gesell. Bd. 37, 1904.
 - 19) H. Leberle: Die Bierbrauerei.
-

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. G l i m m, der mich bei den vorliegenden Untersuchungen jederzeit mit Rat freundlichst unterstützte, möchte ich nicht verfehlen, an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Für die mir freundlichst zur Verfügung gestellten Biere spreche ich hiermit den Direktionen der Danziger Actien-Bierbrauerei und der Brauerei von L. Waas-Danzig, meinen verbindlichsten Dank aus.



Lebenslauf.

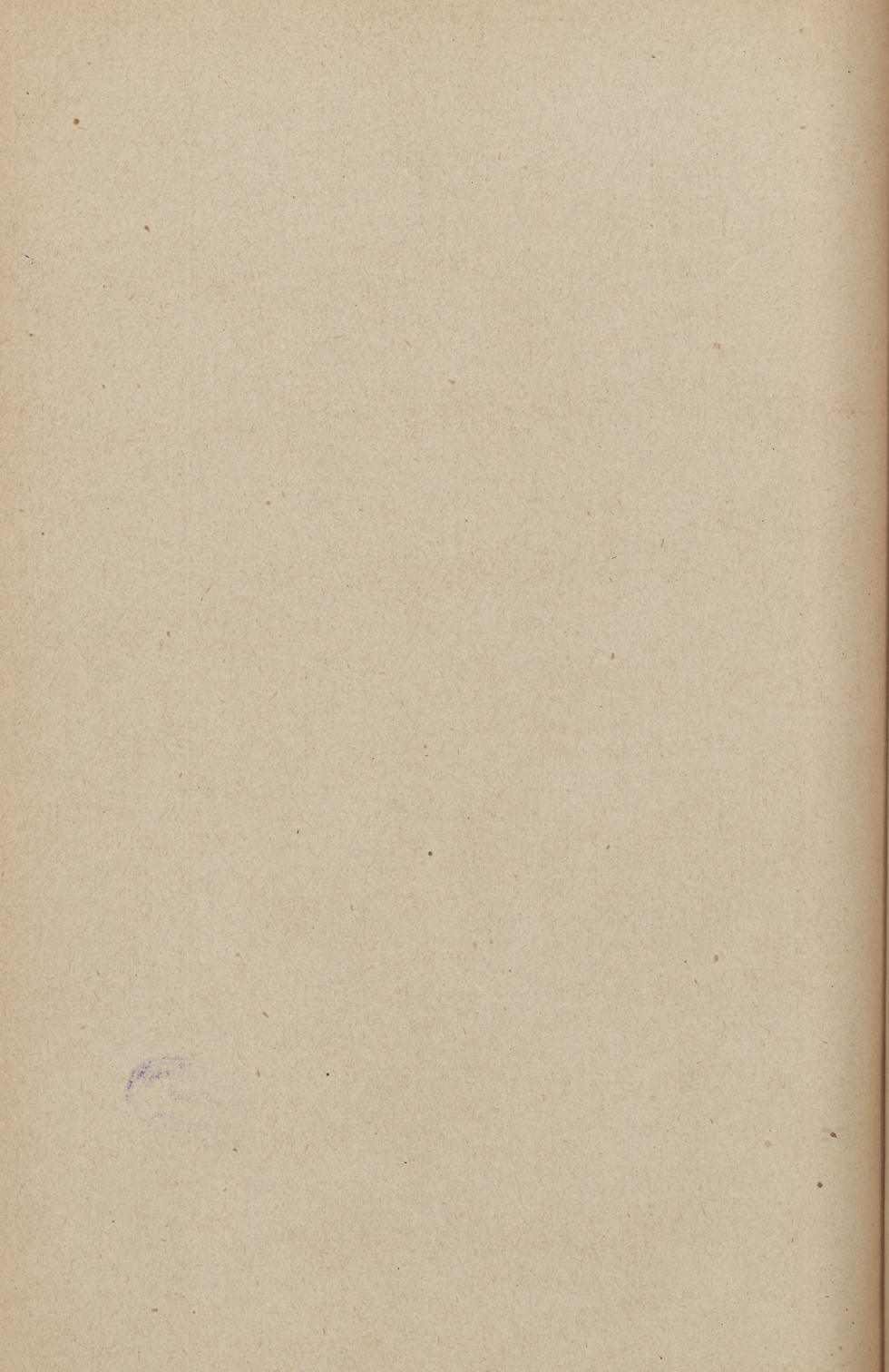
Am 24. März 1901 wurde ich Felix Stenĵel, als Sohn des Gutsbesizers Adolf Stenĵel in Schinkelewo bei Lodz geboren.

Ich bin evangelischer Konfession. Nachdem ich den Anfangsunterricht zu Hause erhalten habe, besuchte ich der Reihe nach die Staatliche Russische Kommerzschnle von 1910 bis 1914, dann die Deutsche Oberrealschnle von 1915 bis 1917 und von 1917 bis 1921 die Polnische Oberrealschnle, sämtliche in Lodz und bestand daselbst im Juni 1921 die Reifeprüfung.

Seit Oktober 1921 bin ich an der Technischen Hochschule zu Danzig in der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften, Abteilung für Chemie immatrikuliert und habe im Februar 1927 die Diplom-Hauptprüfung bestanden.

Mündliche Doktorprüfung: 4. Juli 1928.





BIBLIOTEKA GŁÓWNA



38813

Politechniki Gdańskiej