



Bestimmung der Restalkalität

Der Schlüsselparameter für das Brauwasser



BrauLabor
7
Physik/Chemie

Restalkalität
unentbehrlicher
BW-Parameter

Aufwand: hoch	Material: hoch	Zeit: mittel-hoch	Experimenttyp: Messungen	Anspruch: hoch
-------------------------	--------------------------	-----------------------------	------------------------------------	--------------------------

Einführung

Wichtigste Brauwasserparameter

Stammwürzegehalt [°P oder SG], Temperatur [°C], **Säuregrad** [pH] und die **Restalkalität** [°dH] sind die absoluten Schlüsselgrößen zur Kontrolle des Brauprozesses, insbesondere beim Maischen.

Der Hauptvorgang, der zur Bierherstellung führt, ist die Gärung durch lebende Hefezellen. Wie alle Lebewesen benötigen sie energiereiche Stoffe zur Vermehrung und zum Wachstum. Vermehrung ist ein energieintensiver Prozess, der zur Gewinnung ausreichender biologischer Energieeinheiten, der **ATP-Moleküle**, genügend Sauerstoff O₂ benötigt, also auch bei Hefen aerob verläuft. Ist nicht genügend bzw. gar kein Sauerstoff mehr vorhanden, kann die Hefe auf einen 2. energieliefernden Prozess umschalten, nämlich auf die sauerstoffunabhängige anaerobe Alkoholgärung. Alle diese Stoffwechselprozesse benötigen 1. **energiereiche Ausgangsstoffe** wie Zuckerarten (Bsp. Einfachzucker wie Traubenzucker [Glukose], Fruchtzucker [Fructose] oder Doppelzucker wie Malzzucker [Maltose, aus 2 Glukose-Molekülen], und 2. **Stoffwechselwerkzeuge**, welche diese "Energimoleküle" abbauen und in den biologisch universellen Energieträger ATP umwandeln, die **ENZYME** ([Info 1](#), [Info 2](#) > Abb. 5). Diese biologischen Katalysatoren sind im Brauprozess besonders wichtig während des Maischens - pflanzliche Enzyme aus Gerste-, Weizen-, Dinkelkörnern u.ä. - muss doch die Stärke des Malzes, ein Vielfachzucker aus den Einheiten Glukose, in vergärbare und nicht vergärbare Zuckereinheiten Maltose (Glukose-Glukose) und Dextrine abgebaut werden. Enzyme ermöglichen sehr rasche Stoffwechselvorgänge bei relativ tiefen Temperaturen. **Enzyme sind Eiweisse und in ihrer Aktivität stark temperatur- und pH-abhängig, d.h. der Säuregrad hat einen direkten starken Einfluss auf die optimale Entfaltung der Enzymaktivitäten.**

Enzyme sind stark pH-abhängig

Je nach Enzym liegt das pH-Optimum während der Maischeprozesse zwischen 4.7 und 5.8, z.B. für die Glucanasen (→ Glucandextrine) 4.7-5.0, Proteasen (Eiweisse → Aminosäuren, FAN [freier Amino-Stickstoff]) 5.0-5.2, β-Amylasen (Stärke → vergärbare Zuckereinheiten [Maltose]) 5.4-5.6 und α-Amylasen (Stärke → nicht vergärbare Zucker [Dextrine, Maltodextrin oder Maltotriose]; auch Maltose) 5.6-5.8. Daher wird allgemein empfohlen, den **Maische-pH-Wert zwischen 5.2-5.8** zu halten. Der pH-Wert einer Maische wird durch zwei Komponenten bestimmt, nämlich durch das Brauwasser und das Malz. Da man auf die Eigenschaften des Malzes wenig Einfluss hat ausser über die Zusammensetzung (z.B. Zugabe von Sauermalz), besteht nur noch die Möglichkeit, die Eigenschaften des Brauwasser bezüglich Einflussnahme auf den pH-Wert zu bestimmen und u.U. das Brauwasser dann aufzubereiten.

Säuren senken den pH-Wert. **Aciditätsfördernd** sind: Calcium-Ionen Ca²⁺, Magnesium-Ionen Mg²⁺ (1/2 stark gegenüber Ca²⁺), Sulfate SO₄²⁻ als Ca- und Mg-Sulfate (CaSO₄, MgSO₄), Chloride Cl⁻ als CaCl₂ und MgCl₂. Als **Säurevernichter** (→ pH-Wert-erhöhend) wirken die Hydrogenkarbonat-Ionen HCO₃⁻ wie auch die Karbonat-Ionen CO₃²⁻ durch Neutralisierung von **Säuren**, indem sie die für den Säurecharakter verantwortlichen Wasserstoffionen H⁺ "abfangen": HCO₃⁻ + H⁺ → H₂CO₃ → H₂O + CO₂ ↑. Also gilt: je höher die Karbonathärte, desto grösser ist dieser Säureabfang- bzw. Säurevernichtungseffekt.

Diese komplexen Wechselwirkungen zwischen der säuresenkenden Wirkung des Hydrogenkarbonats und der säurefördernden Wirkung der Calcium- und Magnesiumionen wird mit dem Konzept "Restalkalität" quantitativ festgehalten nach der folgenden Formel:

$$\text{Restalkalität [°dH]} = \text{Karbonathärte [°dH]} - \frac{\text{Calciumhärte [°dH]}}{3.5} - \frac{\text{Magnesiumhärte [°dH]}}{7}$$



Die Bestimmung der Restalkalität ist - neben der Bestimmung des pH-Wertes - die wichtigste Kenngrösse von Brauwasser. Für einmalige Zwecke können i.d.R. die Daten der amtlichen Wasseranalyse der Wasserversorger dafür verwendet werden, sofern die erforderlichen Daten bestimmt wurden. Andererseits muss der ambitionierte Heimbrauer beim Brauwasserdesign selbst die erforderlichen Analysen durchführen und die Berechnungen anstellen können.



Kernwissen für Braupraxis: Schlüsselparameter Restalkalität RA

Bier entsteht durch Vergärung zuckerhaltiger Bierwürze, die wiederum durch den enzymatischen Abbau von Stärke aus keimenden Getreidekörnern wie Gerste oder Weizen entsteht. Allerdings wird die Keimung im Rahmen des Mälzprozesses frühzeitig gestoppt, um den Mehlkörper weitestgehend vor dem Abbau zu schonen, aber die dazu notwendigen **Enzyme** funktionsfähig zu erhalten. Diese Schlüsselwerkzeuge eines jeden Stoffwechsels, sei es während dem Stärkeabbau beim Maischen oder im Prozess der alkoholischen Gärung der Hefezellen sind stark temperaturabhängig und sehr empfindlich auf den richtigen Säuregrad der Umgebung, also auf den pH-Wert. Sowohl die Malzmischung als auch insbesondere die gelösten Stoffe im Brauwasser beeinflussen den pH-Wert. Je nach Zusammensetzung der darin gelösten Mineralien (Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- u.a.) kann das Wasser die saure Reaktion des Malzes verringern oder verstärken.


Um den pH-Wert während der Maische im optimalen Bereich von 5.2-5.8 halten zu können für den geplanten Bierstil oder das "richtige" Brauwasser dazu aufzubereiten, ist die Kenntnis der Restalkalität wichtig. Restalkalität gibt Auskunft über die Fähigkeit des Brauwassers, Säuren zu neutralisieren und damit den pH-Wert in einen ungünstigen pH-Bereich > 5.8 zu verschieben.

Je nach Bierstil ist eine RA im Bereich von -3 bis $+10$ °dH anzustreben (cf. Tab. "Zielwerte nach Bierstil" [hier](#), bzw. PDF)

Material

siehe auch unter den einzelnen Analyse-Anleitungen (PDF-Dokumente) [hier](#) > Kap. 1.2 Brauwasser- die entscheidenden Kenngrössen

Glaswaren/Geräte/ andere Materialien	<p>Karbonathärte: Messzylinder (50 mL oder 100 mL), Waage (mind. 0.01 g genau), Bechergläser (≥ 100 mL), Chemikalienspatel, Tropffläschen bzw. gut verschliessbare Aufbewahrungsbehälter für Indikatorlösungen, Trichter, 5 mL oder 10 mL-Glaspipette, passende Pipettierhilfe dazu (Info) (besser: Titrierbürette für Masslösungen (Info), oder 10 mL Titrierbüretten (Info) inkl. Stativ mit Klammer und Muffe). Erlenmeyerkolben (EMK) [oder Bechergläser (BG)] ≥ 100 mL, Rührstab (Glasstab, Plastiklöffel). evtl. Magnetrührer, Magnetrührstäbchen, pH-Meter (zur Endpunktbestimmung der Titration pH 4.3 bzw. 8.2).</p> <p>Übrige Bestimmungen: eXact iDip Photometer System (Info, Info): eXact iDip® 525 oder 570 Photometer, Reinigungsbürste, Handbuch (hier > I dip Manual, English pdf), exact iDip-App (Apple, Android), Smart Phone oder iPad/Android-Tablet (weitere passende Geräte). Info. Braukit total /Smart Brew Starter oder Advanced Kit): Info, Info (inkl. Video).</p>
Verbrauchsmaterial	<p>Wassertests zur Karbonathärtebestimmung: Salzsäure $c = 0.1$ mol/L (0.1 N Masslösung, Info > K024.1) Indikator Phenolphthalein (0,1% in Ethanol/Wasser [Indikator: pH 8,2-9,8 farblos-pink]: 0.1 g Phenolphthalein in 50 mL Ethanol lösen und mit Wasser oder Ethanol auf 100 mL auffüllen; Info: Phenolphthalein, Fertigprodukt). Mischindikator nach Cooper: 100 mg Bromkresolgrün und 20 mg Methylrot in 100 mL Ethanol (Brennspiritus), Umschlag bei pH 4,5 von rot nach blau (Info: Methylrot, Produkt, Bromkresolgrün). Ethanol (auch Brennspirit). Destilliertes oder entionisiertes Wasser. Fixfertige Testsets: MN VISOCOLOR® alpha Carbonathärte [Titrimetrisches Testbesteck Messbereich 1 Tropfen = 1 °dH (entspricht 18 mg/L CaCO_3) = 1 ppm (Info, Beipackzettel)]. MN VISOCOLOR® ECO Carbonathärte [Titrimetrisches Testbesteck Messbereich 1 Tropfen = 1 °dH (entspricht 18 mg/L CaCO_3) = 1 ppm (Info, Beipackzettel)]. Fertigset Merck 111103, Carbonathärte-Test, Säurekapazität bis pH 4,3 (SBV) Methode: titrimetrisch mit Tropfflasche MColorTest™ (Info, Beipackzettel).</p> <p>Wassertests zur Calciumhärtebestimmung: MERCK Millipore-Tests: Merck Millipore MColorTest Calcium titrimetrisch. Art.Nr. 1.11110.0001, Info > Broschüren > Produktbeilage. Messbereich: 2 - 200 mg/L Ca^{2+}, 1 Tropfen aus der Titrierpipette entspricht 2 mg/L $\text{Ca}^{2+} \equiv 0.28$ °dH. Merck Millipore Mquant Calcium-Test mit Teststäbchen, Art.Nr. 1.110083.0001, Info > Produktbeilage. Messbereich/Abstufung der Farbskala: 10 - 25 - 50 - 100 mg/L Ca^{2+}. MACHEREY-NAGEL: MN Visocolor ECO Calcium. Art.Nr. 931012, Info > Beipackzettel deutsch (pdf hier). Messbereich: 5 - 50 mg/L Ca^{2+}, 1 Tropfen aus Tropfflasche entspricht 5 mg/L $\text{Ca}^{2+} \equiv 0.7$ °dH.</p> <p>Wassertests zur indirekten Bestimmung der Magnesium-Konzentration: MERCK Millipore-Tests: Merckoquant Gesamthärte-Test, kolorimetrisch mit Teststäbchen, Art.Nr. 110029, Info > Broschüren > Produktbeilage "110029 MQuant Gesamthärte-Test (Einzelne Teststäbchen)". Merck McolorTest Gesamthärte-Test, titrimetrisch, Art.Nr. 1.08047.0001, Info > Broschüren > "108047 McolorTest Gesamthärte-Test".</p>

Verbrauchsmaterial	<p>MACHERY-NAGEL: MN Aquadur Wasserhärte, Teststäbchen, Info > Beipackzettel. MN Diquant Wasserhärte, semiquantitative Teststreifen, Art.Nr. 932009, Info > Beipackzettel. Visicolor ECO Gesamthärte, titrimetrisch, Art.Nr. 931029, Info > Beipackzettel. Messbereich: 1 Tropfen = 1 °dH. MN Visicolor alpha Gesamthärte, titrimetrisch, Art.Nr. 935042, Info > Beipackzettel. Messbereich: 1 Tropfen = 1 °dH. iDip-System zur Calcium- und Gesamthärte-/Magnesiumbestimmung: Calciumhärte: iDip-Teststreifen "eXact Strip Micro Calcium Hardness, Art.Nr. 486629 Info, Info > Instructions > Calcium, Fresh CA > Print, Video Magnesiumbestimmung:rechnerisch Gesamthärte - Calciumhärte Gesamthärte: iDip-Teststreifen "eXact Strip Micro Hardness - Total High (as CaCO₃) [THH - High Range Total Hardness, 90-600 ppm, Art.Nr. 486656 Info, Info > Instructions > Hardness, Total High Fresh THH > Print, Video]. Wasser, Linsoft (Kosmetiktüchlein)</p>	
Chemikalien	destilliertes oder entionisiertes Wasser	
Biologische Objekte	Brauwasser (Leitungswasser), aufbereitetes Brauwasser	

Bestimmung der Restalkalität

Messprinzip: Die Restalkalität ist nicht einfach eine chemische Wasseranalyse wie z.B. die Gesamthärtebestimmung. Sie ist vielmehr ein indirektes rechnerisches Verfahren, nachdem zunächst experimentell die entscheidenden chemischen Parameter der

1. **Karbonathärte**
2. **Calciumhärte**
3. **Magnesiumhärte** - und diese wiederum rechnerisch über die
4. **Gesamthärte** und die Calciumhärte erfasst wurden.

Daraus ergibt sich das folgende mehrstufige Vorgehen:

1. Durchführung der direkten Wasseranalysen 1, 2 und 4
2. Berechnung der Magnesiumhärte
3. Berechnung der Restalkalität.

1. Schritt 1: Experimentelle Bestimmung der Karbonathärte

Die Bestimmung der Karbonathärte KH (temporäre Härte, vorübergehende Härte, Säurebindungsvermögen SBV) ist beschrieben unter

- Theorie: Brauwasser cf. [hier](#) > Kap. 2.5. Kenngröße 4: Die KARBONATHÄRTE KH
- Praxis: Physikalisch-chemisches Braulabor cf. [hier](#) > Kap. 3.4. Die Bestimmung der Karbonathärte KH (temporäre Härte, vorübergehende Härte, Säurebindungsvermögen SBV)
- **Experimentelle Anleitung:** Bestimmung der Karbonathärte KH cf. PDF-Dokument "Bestimmung der Karbonathärte KH" [hier](#)

2. Schritt 2: Experimentelle Bestimmung der Calciumhärte

Die Bestimmung der Calciumhärte ist beschrieben unter

- Theorie: Brauwasser cf. [hier](#) > Kap. 2.6. Kenngrößen 5: CALCIUM Ca²⁺ und MAGNESIUM Mg²⁺
- Praxis: Physikalisch-chemisches Braulabor cf. [hier](#) > Kap. 3.6. Die Bestimmung der Calcium- und Magnesiumionen
- **Experimentelle Anleitung:** Bestimmung der Calciumhärte cf. PDF-Dokument "Bestimmung der Ca²⁺- und Mg²⁺-Härte" [hier](#)

3. Schritt 3: Experimentelle Bestimmung der Gesamtwasserhärte

Die Bestimmung der Gesamtwasserhärte ist beschrieben unter

- Theorie: Brauwasser cf. [hier](#) > Kap. 2.4. Kenngröße 3: Die GESAMTWASSERHÄRTE GH
- Praxis: Physikalisch-chemisches Braulabor cf. [hier](#) > Kap. 3.3. Die Bestimmung der Wasserhärte GH (Gesamthärte)
- **Experimentelle Anleitung:** Bestimmung der Wasserhärte cf. PDF-Dokument "Bestimmung der Wasser- Gesamthärte" [hier](#)

4. Schritt 4: Berechnung der Magnesiumhärte

Aus den Daten der Gesamthärte und der Calciumhärte kann der Gehalt an Magnesium rechnerisch ermittelt werden.

- Theorie: Brauwasser cf. [hier](#) > Kap. 2.6. Kenngrößen 5: CALCIUM Ca^{2+} und MAGNESIUM Mg^{2+}
- Praxis: Physikalisch-chemisches Braulabor cf. [hier](#) > Kap. 3.6. Die Bestimmung der Calcium- und Magnesiumionen
- **Anleitung:** Berechnung der Magnesiumhärte cf. PDF-Dokument "Bestimmung der Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Härte" [hier](#) > S. 5 unten: 2. Bestimmung der MAGNESIUMHÄRTE indirekt mit dem eXact iDip Fotometer oder den Wasseranalyse-Testbestecken > Berechnung



5. Schritt 5: Berechnung der Restalkalität

Aus den oben ermittelten Daten lässt sich nun die Restalkalität RA ermitteln. Es ergeben sich die folgenden **Berechnungsformeln**, je nach den Konzentrationsvorgaben*:

- ▶ **1 Restalkalität RA [°dH]** = Karbonathärte KH [°dH] - (Calciumhärte [°dH]/3.5) - (Magnesiumhärte [°dH]/7)
- ▶ **2 Restalkalität RA [°dH]** = Karbonathärte KH [°dH] - Calciumkonzentration [mg/L]/25.03 - Magnesiumkonzentration [mg/L]/30.4
- ▶ **3 Restalkalität RA [°dH]** = (Säurekapazität [mmol/L] x 2.8) - (Calciumkonzentration [mg/L]/25.03) - (Magnesiumkonzentration [mg/L]/30.4)
- ▶ **4 Restalkalität RA [ppm CaCO_3]** = $0.83 \times \text{HCO}_3\text{-Konzentration [ppm]} - (0.71 \times \text{Calciumkonzentration [ppm]}) - (0.59 \times \text{Magnesiumkonzentration [ppm]})$
- ▶ **5 Restalkalität RA [mmol/l]** = $\text{HCO}_3\text{-}^{**} \text{ [mmol/L]} - \text{Ca [mmol/L]}/1.75 - \text{Mg [mmol/L]}/3.5$

* Umrechnung verschiedener Wasserhärteeinheiten: siehe [hier](#).

** In der Trinkwasseranalyse als Säurekapazität bis pH 4.3, Hydrogen- oder Bikarbonatkonzentration, Alkalität oder Alkalinität, Karbonathärte oder Temporäre Härte bezeichnet.

Einfache **Abschätzung** der Restalkalität mittels einer **Faustformel**:

Überschlägig kann man die RA, z.B. bei Unkenntnis der Calcium- bzw. Magnesiumkonzentration, mit folgender Faustformel berechnen:

- ▶ **Restalkalität RA [°dH]** = **Karbonathärte KH [°dH] - (Gesamthärte GH [°dH])/3.5 oder 4).**

Es gibt auch einige **Rechenprogramme auf dem Netz**, um bequem die **Restalkalität RA** auszurechnen.

Bsp. I:

Bsp. Wasser aus [Fontnas](#):

$\text{HCO}_3\text{-}$: = Karbonathärte 11.4 °fH
 Calcium: 40 [mg/L]
 Magnesium: 7 [mg/L]
 Sulfat: 13 [mg/L]
 Chlorid: 1 [mg/L]
 Natrium: unbekannt
 → Restalkalität RA
 = 1.6 [mmol/L] = 4.6 [°dH]

Wasser aus [Zürich](#): > pdf

14.3 °fH
 Calcium: 50.3 [mg/L]
 Magnesium: 7.0 [mg/L]
 Sulfat: 13.8 [mg/L]
 Chlorid: 6.7 [mg/L]
 Natrium: 6.8 [mg/L]
 → Restalkalität RA
 = 2.1 [mmol/L] = 5.8 [°dH]

Wasser aus Wien:

30.9 [°dH]
 22.8 [°dH]
 15.8 [°dH]
 216 [mg/L]
 39 [mg/L]
 ?
 → Restalkalität RA
 = 7.9 mmol/L = 22.1 [°dH]

Abb. I. maischemalzundmehr-Rechner

[Quelle](#)



6. Schritt 6: Interpretation der RA-Werte

- **Aussagekraft RA-Wert:** Je höher die Restalkalität, desto besser ist das Wasser gegen eine Senkung des pH-Werts gepuffert, was i.d.R. ungünstig ist.

Je geringer der RA-Wert ist, desto weniger ist das Brauwasser gepuffert und damit ist der pH-Wert leichter und rascher beeinflussbar.

- **RA-Richtwerte:** Je nach Biertyp/Bierstil sollte folgende Restalkalitäten nicht überschritten werden:

- Pils 0 °dH
- Lager, Export, Bockbiere, Kölsch < 5 °dH
- alle dunklen Biere, Weizenbier < 10 °dH

Bsp. Fontnaser Brauwasser mit RA = 4.6 ist günstiger für pH-Senkung als Zürcher-Wasser mit RA 5.8, und Zürcher-Wasser ist wiederum deutlich günstiger als Wiener-Brauwasser mit RA 22.1 (→ für die Maische muss der pH-Wert des Wiener Brauwassers mit deutlich mehr z.B. Milchsäure auf einen pH-Wert um 5.2-5.7 gesenkt werden).

- **RA-Richtwerte:** Für jeden Bierstil gelten unterschiedliche Anforderungen an die Restalkalität. Genaue Angaben zum optimalen Wasserprofil für spezifischen Biertypen gibt Palmer in Form einer Excel-Tabelle [hier](#) > Step I: unter "Style" gewünschten Bierstil auswählen → günstige Konzentrationsbereiche der Mineralien in [ppm] = [mg/L] bzw. RA als [mg CaCO₃/L].

Palmer's Brewing Water Adjustment App Version 4.0 (Liters, EBC)								
	User Input	by John Palmer All Rights Reserved 2015						
	Menu option	Units are grams, Liters and milliliters.						
	Calc. Output							
Note: Estimated Beer Color (EBC) ranges are a rough estimate at best.								
Step 1: Choose the desired beer style from the list to see recommended mineral ranges.								
Style:	4A. Dark American Lager							
Suggested Water Mineral Ranges for the Style	Calcium (ppm)	Magnesium (ppm)	Alkalinity as CaCO ₃	Sulfate (ppm)	Chloride (ppm)	Sodium (ppm)	Residual Alkalinity	Color (EBC)
(ppm)	50-75	0-30	80-120	0-50	50-150	<100	40-80	28-44

Abb. 5. Palmers ausführliche Excel-Tabelle zur Berechnung der Restalkalität u.a. geeigneter Ionenkonzentrationen in Abhängigkeit vom Bierstil > New and Improved Residual Alkalinity Spreadsheets! > (Liters °EBC, Version 4.0). [\[Quelle\]](#)

- **RA-Anpassungen:** Wie die Formeln, besonders Formulierung 4 zeigen, erhöhen Bikarbonationen HCO₃ die Restalkalität, während Calcium und Magnesium diese senken können → damit ist ein einfache Möglichkeit gegeben, den Maische-pH-Wert anzupassen:
 - RA zu tief: Zugabe von Kalk CaCO₃ oder Backpulver (syn. Speisesoda, Backsoda oder Speisnatron, chem. Natriumhydrogencarbonat NaHCO₃)
 - RA zu hoch: Zugabe von Calcium- und/oder Magnesiumsalzen wie CaCl₂ oder MgSO₄
 - RA viel zu hoch: Brauwasser mit destilliertem Wasser verdünnen

Hinweis: Genaue Angaben zur **Aufbereitung des Brauwassers** zu einem bestimmten Wasserprofil sind unter Brauwasser (cf. [hier](#)) > Kap. "Brauwasser: Aufbereitungsverfahren" bzw. Physikalisch-chemisches Braulabor (cf. [hier](#)) > Kap. "Wasserprofile erfassen und designen" beschrieben.