Im Folgenden gebe ich die Zahlen einiger Legierungen, die nach obigem Verfahren untersucht wurden.

Platin . .	60,13	55,33	70,45	45,37 $\frac{0}{0}$
Kupfer . .	15,47	11,30	7,91	20,52 «
Silber . .	3,19	2,74	1,80	0,95 «
Nickel . .	14,56	19,98	16,17	22,61 «
Eisen . .	6,67	10,54	3,78	10,67 «
	100,02	100,09	100,11	100,12 $\frac{0}{0}$.

Die Analysen lassen sich bequem in 2 Tagen ausführen.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, dass das beschriebene Verfahren noch weiterer Ausdehnung fähig ist. Man kann einerseits die in Alkohol löslichen Chloride vom Platin dadurch trennen, dass man das Platin in Kaliumplatinchlorid überführt. Andererseits kann man aber auch in Alkohol unlösliche Chloride, wie Silber- und Bleichlorid vom Platin scheiden, indem man das in Alkohol leicht lösliche Natriumplatinchlorid bereitet. Demnach beschränkt sich das Verfahren nicht auf die vorstehend erwähnten Legierungen, sondern wird sich leicht auf alle möglichen Platinlegierungen übertragen lassen.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

Die indirekte Bestimmung des Alkohols im Bier.

Von

W. Fresenius und L. Grünhut.

Zur indirekten Bestimmung des Alkohols in geistigen Getränken bedient man sich vielfach eines Verfahrens und einer Formel, die beide bereits im Jahre 1830 von E. Tabarié¹⁾ angegeben wurden. Man ermittelt das spezifische Gewicht der zu untersuchenden Flüssigkeit D_{t_0/t_0} , entgeistet sie durch Eindampfen, bringt sie alsdann durch Zugabe von destilliertem Wasser auf das Anfangsvolum zurück und bestimmt das spezifische Gewicht $d_{t_0/t_0}^{(e)}$ der so gewonnenen Lösung der Extraktstoffe. Dann findet man mittels der Formel

$$d_{t_0/t_0}^{(a)} = 1 + D_{t_0/t_0} - d_{t_0/t_0}^{(e)}$$

¹⁾ Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie **20**, 625 (1830).

das spezifische Gewicht $d_{t_0/t_0}^{(a)}$ einer Alkohol-Wassermischung, die gleichviel Gramm Alkohol in der Volumeinheit (100 *ccm*) — beziehungsweise gleichviel Mafsprozent Alkohol — enthält wie die Ausgangsflüssigkeit. Man braucht also nur den betreffenden Alkoholwert aus einer geeigneten Tafel zu entnehmen, um den Alkoholgehalt des Untersuchungsobjektes zu kennen.

Diese Formel, soweit ihre Benutzung überhaupt zulässig ist — und über gewisse Grenzen ihrer Anwendbarkeit haben wir vor kurzem berichtet¹⁾ — kann ohne weiteres nur bei der Ausführung solcher Analysen herbeigezogen werden, deren Ergebnisse in Gewichtsteilen pro Volumeinheit, beziehungsweise in Mafsprozenten, ausgedrückt werden sollen, wie das zum Beispiel bei der Weinuntersuchung allgemein geschieht.

Für die Bieranalyse trifft diese Voraussetzung nicht mehr zu. Bei ihr bezieht man die Resultate auf Gewichtsprocente, nicht nur einem zufälligen Brauch folgend, sondern vor allem deshalb, weil die üblichen Formeln zur Berechnung des Extraktgehaltes der Stammwürze und des Vergärungsgrades auf Angaben in Gewichtsprozenten beruhen. Diese Besonderheit der Bieranalyse kommt bereits darin zur Geltung, dass man das durch Eindampfen entgeistete Bier behufs Extraktbestimmung nicht auf das Anfangsvolum, sondern auf das Anfangsgewicht zurückbringt. Das spezifische Gewicht dieser entgeisteten Flüssigkeit ist demnach verschieden von dem oben als $d_{t_0/t_0}^{(e)}$ bezeichneten Werte, lässt also für die Formel von Tabarié keine direkte rechnerische Verwertung zu.

Will man trotzdem diese Formel bei der Bieranalyse gebrauchen, so müsste man folgenden komplizierten Weg einschlagen. Zu dem in eben erwähneter Weise ermittelten spezifischen Gewicht wäre aus einer geeigneten Tafel der entsprechende Extraktwert in Gewichtsprozenten aufzuschlagen, dieser wäre mittels des spezifischen Gewichtes des Bieres auf Gramm in 100 *ccm* umzurechnen und der hierzu gehörige spezifische Gewichtswert $d_{t_0/t_0}^{(e)}$ wiederum in der Extrakttafel aufzusuchen. Aus diesem kann dann $d_{t_0/t_0}^{(a)}$ nach der Formel von Tabarié berechnet werden, worauf die zugehörigen Gramme Alkohol in 100 *ccm* der Alkoholtafel zu entnehmen und endlich mit Hilfe des spezifischen Gewichtes des Bieres auf Gewichtsprocente umzurechnen sind. Man wird zugeben, dass ein solcher Gang der Rechnung nicht gerade bequem

¹⁾ Diese Zeitschrift 51, 23 u. 104 (1912).

ist. Aus der Empfindung dieser Unbequemlichkeit heraus haben wir es unternommen, eine Formel abzuleiten, die sich direkt auf Gewichtsprocente bezieht, im konkreten Falle also an Stelle der Tabarié'schen zu treten hätte.

In der Folge bedeute:

D_{t^0/t^0} das spezifische Gewicht des von Kohlendioxyd völlig befreiten Bieres.

$A_{t^0/t^0}^{(a)}$ das spezifische Gewicht des auf das Anfangsgewicht zurückgebrachten Bierdestillates, das heisst einer Alkohol-Wassermischung die gleichviel Gewichtsprocente Alkohol enthält wie das Bier.

$A_{t^0/t^0}^{(e)}$ das spezifische Gewicht des auf das Anfangsgewicht zurückgebrachten entgeisteten Bieres, das heisst also einer wässrigen Extraktlösung, die gleichviel Gewichtsprocente Extrakt enthält wie das Bier.

$P^{(a)}$ den Gehalt des Bieres an Alkohol in Gewichtsprozenten.

$P^{(e)}$ den Gehalt des Bieres an Extrakt in Gewichtsprozenten.

$D_{t^0/t^0}^{(a)}$ das spezifische Gewicht des absoluten Alkohols.

$D_{t^0/t^0}^{(e)}$ das spezifische Gewicht der Extraktivstoffe.

Alle vorstehend aufgeführten spezifischen Gewichte seien bei der gleichen Temperatur t^0 bestimmt und auf Wasser von derselben Temperatur bezogen.

Endlich sei noch

$\delta_{t^0/4^0}$ das spezifische Gewicht des Wassers bei t^0 , bezogen auf Wasser von 4^0 C.

Man kann nun folgende Betrachtungen anstellen: 100 g Bier enthalten $P^{(a)}$ Gramm Alkohol, $P^{(e)}$ Gramm Extrakt und $(100 - P^{(a)} - P^{(e)})$ Gramm Wasser. Diese Einzelbestandteile nehmen folgende Volume ein:

$$\frac{P^{(a)}}{D_{t^0/t^0}^{(a)} \cdot \delta_{t^0/4^0}}, \text{ beziehungsweise } \frac{P^{(e)}}{D_{t^0/t^0}^{(e)} \cdot \delta_{t^0/4^0}}, \text{ beziehungsweise } \frac{100 - P^{(a)} - P^{(e)}}{\delta_{t^0/4^0}}.$$

Die Summe dieser Einzelvolume wäre gleich dem Gesamtvolum von 100 g Bier, wenn bei ihrem Zusammentritt nicht eine Kontraktion erfolgte, deren Betrag c_b also noch in Abzug gebracht werden muss. Das Volum von 100 g Bier ergibt sich demnach zu

$$\frac{P^{(a)}}{D_{t^0/t^0}^{(a)} \cdot \delta_{t^0/4^0}} + \frac{P^{(e)}}{D_{t^0/t^0}^{(e)} \cdot \delta_{t^0/4^0}} + \frac{100 - P^{(a)} - P^{(e)}}{\delta_{t^0/4^0}} - c_b.$$

Andererseits wird dieses selbe Volum auch gefunden, indem man die Zahl 100 durch das spezifische Gewicht des Bieres dividiert, und es ergibt sich nunmehr durch Gleichsetzung dieses Wertes mit der obenstehenden Summe die Gleichung

$$\frac{100}{D_{t^0/t^0} \cdot \delta_{t^0/4^0}} = \frac{P^{(a)}}{D_{t^0/t^0}^{(a)} \cdot \delta_{t^0/4^0}} + \frac{P^{(e)}}{D_{t^0/t^0}^{(e)} \cdot \delta_{t^0/4^0}} + \frac{100 - P^{(a)} - P^{(e)}}{\delta_{t^0/4^0}} - c_b,$$

die man auch schreiben kann

$$\frac{100}{D_{t^0/t^0}} = P^{(a)} \left(\frac{1}{D_{t^0/t^0}^{(a)}} - 1 \right) + P^{(e)} \left(\frac{1}{D_{t^0/t^0}^{(e)}} - 1 \right) + 100 - c_b \delta_{t^0/4^0}. \quad (1)$$

In völlig analoger Weise lässt sich für das alkoholische Destillat die Gleichung

$$\frac{100}{\Delta_{t^0/t^0}^{(a)}} = P^{(a)} \left(\frac{1}{D_{t^0/t^0}^{(a)}} - 1 \right) + 100 - c_a \delta_{t^0/4^0} \quad (2)$$

und für das entgeistete Bier die Gleichung

$$\frac{100}{\Delta_{t^0/t^0}^{(e)}} = P^{(e)} \left(\frac{1}{D_{t^0/t^0}^{(e)}} - 1 \right) + 100 - c_e \delta_{t^0/4^0} \quad (3)$$

ableiten. c_a und c_e bedeuten die entsprechenden Kontraktionswerte. Löst man nun Gleichung 2 und 3 nach

$$P^{(a)} \left(\frac{1}{D_{t^0/t^0}^{(a)}} - 1 \right), \text{ beziehungsweise } P^{(e)} \left(\frac{1}{D_{t^0/t^0}^{(e)}} - 1 \right)$$

auf und setzt die erhaltenen Werte in Gleichung 1 ein, so gewinnt diese folgendes Aussehen:

$$\frac{1}{D_{t^0/t^0}} = \frac{1}{\Delta_{t^0/t^0}^{(a)}} + \frac{1}{\Delta_{t^0/t^0}^{(e)}} - 1 + \frac{(c_a + c_e - c_b) \delta_{t^0/4^0}}{100} \quad (4)$$

In unserer früheren Arbeit¹⁾ haben wir gezeigt, dass Tabarié's Formel dann gilt, wenn die Summe der Kontraktionen im alkoholischen Destillat und in der entgeisteten Flüssigkeit gleich der Kontraktion in der Ausgangslösung ist, und wir haben nachgewiesen, dass das für die Konzentrationsverhältnisse der gewöhnlichen Weine und Süssweine in praktisch ausreichender Weise zutrifft. Da auch die Zusammensetzung des Bieres innerhalb dieser Grenzen liegt, so darf für dasselbe jene Forderung gleichfalls als erfüllt angesehen werden, das heisst es ist, in

1) Diese Zeitschrift 51, 35 (1912).

der Sprache der von uns gewählten Bezeichnungen, $c_a + c_e = c_b$. Damit wird aber der in Gleichung (4) stehende Ausdruck $\frac{(c_a + c_e - c_b) \delta_{t^0/4^0}}{100}$ gleich Null, und Gleichung (4) selbst vereinfacht sich zu

$$\frac{1}{D_{t^0/t^0}} = \frac{1}{\Delta_{t^0/t^0}^{(a)}} + \frac{1}{\Delta_{t^0/t^0}^{(e)}} - 1. \quad (5)$$

Nach $\Delta_{t^0/t^0}^{(a)}$ aufgelöst, ergibt sie die Formel

$$\frac{1}{\Delta_{t^0/t^0}^{(a)}} = 1 + \frac{1}{D_{t^0/t^0}} - \frac{1}{\Delta_{t^0/t^0}^{(e)}}. \quad (6)$$

Dies ist die gesuchte Formel, welche gestattet $\Delta_{t^0/t^0}^{(a)}$ aus D_{t^0/t^0} und $\Delta_{t^0/t^0}^{(e)}$ zu berechnen. Schlägt man in der Alkoholtafel nach, wie viel Gewichtsprocente Alkohol dem spezifischen Gewicht $\Delta_{t^0/t^0}^{(a)}$ entsprechen, so hat man damit den Alkoholgehalt des Bieres gefunden.

Die Benutzung der neuen Formel unterliegt, wie sich aus ihrer Ableitung ergibt, nur denselben Beschränkungen wie die Formel von Tabarié, das heisst sie darf auf die Bieranalyse unter allen Umständen angewendet werden. Leicht ist ersichtlich, dass ihre einzelnen Glieder den inversen Werten der Formel von Tabarié entsprechen; sie lässt sich also dem Gedächtnis ebenso bequem einprägen wie diese.

Bezieht man die spezifischen Gewichte nicht auf Wasser von der Temperatur t^0 , sondern auf solches von 4^0 C., so gewinnt — wie man ohne weiteres selbst ableiten wird — unsere Formel die Gestalt

$$\frac{1}{\Delta_{t^0/4^0}^{(a)}} = \frac{1}{\delta_{t^0/4^0}} + \frac{1}{D_{t^0/4^0}} - \frac{1}{\Delta_{t^0/4^0}^{(e)}}. \quad (7)$$

In der folgenden Tafel bringen wir, an der Hand von uns ausgeführter Bieranalysen, eine Anzahl Beispiele für die Anwendung der neuen Formel. Die mit ihrer Hilfe ermittelten Werte für den Alkoholgehalt sind mit den Ergebnissen verglichen, die aus dem wirklich bestimmten spezifischen Gewicht des Destillates direkt gefunden wurden.

	Spezifisches Gewicht des von Kohlen- dioxyd befreiten Bieres $D_{150/150}$	Spezifisches Gewicht des entgeisteten und auf das Anfangsgewicht zurück- gebrachten Bieres $\Delta_{150/150}^{(e)}$	Be- rechneter Wert für $\Delta_{150/150}^{(a)}$	Alkoholgehalt, entsprechend dem berech- neten Wert für $\Delta_{150/150}^{(a)}$ Gewichts- prozent	Alkohol- gehalt, direkt bestimmt Gewichts- prozent
Helle Biere aus leichteren Stamm- würzen	1,0135	1,0195	0,9942	3,19	3,31
	1,0159	1,0221	0,9940	3,31	3,41
	1,0122	1,0185	0,9939	3,37	3,54
	1,0127	1,0193	0,9937	3,49	3,42
	1,0129	1,0200	0,9932	3,78	4,06
Dunkle Biere aus leichteren Stamm- würzen	1,0261	1,0280	0,9982	0,96	1,25
	1,0161	1,0226	0,9937	3,49	3,63
Dunkle Biere aus schweren Stamm- würzen	1,0643	1,0685	0,9963	2,00	2,34
	1,0298	1,0359	0,9943	3,14	3,19
	1,0280	1,0345	0,9939	3,37	3,38
	1,0205	1,0290	0,9920	4,51	4,43
	1,0202	1,0391	0,9916	4,75	5,10
Extra Stout	1,0349	1,0458	0,9900	5,76	5,97
Berliner Weisse	1,0071	1,0112	0,9960	2,17	2,25

Bei näherer Betrachtung der vorstehenden Ergebnisse wird man finden, dass die mit Hilfe der Formel ermittelten Werte die Tendenz zeigen, etwas zu niedrig auszufallen. Dies liegt jedoch nicht an einer Fehlerhaftigkeit der Formel, sondern — wie aus bereits vor längerer Zeit angestellten Versuchen von S. Harvey ¹⁾ hervorgeht — daran, dass sich die letzten Anteile von Kohlendioxyd sehr schwer aus dem Bier entfernen lassen, und dass infolgedessen der Wert $D_{t0,t0}$ leicht etwas zu hoch ausfällt. Dieser Fehler teilt sich dann natürlich dem berechneten Wert von $\Delta_{t0,t0}^{(a)}$ mit. Will man den Alkoholgehalt eines Bieres indirekt ermitteln, so wird man demnach auf die Befreiung desselben von

¹⁾ The Analyst **17**, 1 (1892); vergl. diese Zeitschrift **33**, 85.

Kohlendioxyd ganz besondere Sorgfalt verwenden müssen, ehe man es zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes benutzt.

Auf eine Formel, die von der hier entwickelten zwar formal verschieden ist, sachlich aber mit ihr übereinstimmt, hat N. von Lorenz¹⁾ in seiner ausführlichen Abhandlung über die Alkoholformeln im Vorübergehen hingedeutet, ohne ihr nähere Beachtung zu schenken.

Zur indirekten Feststellung des Alkoholgehaltes im Bier bediente man sich vielfach auch der Formel von C. Reischauer²⁾, einer Formel, die sich nicht auf die Dichte $\Delta_{t^0, t^0}^{(a)}$ des auf das Anfangsgewicht gebrachten Destillates bezieht, die vielmehr, unter Benutzung der hier gebrauchten Symbole, lautet:

$$d_{t^0, t^0}^{(a)} = \frac{D_{t^0, t^0}}{\Delta_{t^0, t^0}^{(e)}}.$$

Leider lassen sich aus der Literatur Beispiele dafür beibringen, dass diese Formel unrichtig angewendet wurde, insofern man an Stelle von $\Delta_{t^0, t^0}^{(e)}$ irrtümlicher Weise den auf die Konzentrationsangabe Gramm in 100 *ccm* sich beziehenden Wert $d_{t^0, t^0}^{(e)}$ in sie einsetzte³⁾. Aber auch wenn dieser Fehler vermieden wurde, hat man zuweilen übersehen, dass die Formel von Reischauer ohne weiteres nur den Alkoholgehalt in der Volumeinheit zu finden gestattet, dass also der zu $d_{t^0, t^0}^{(a)}$ gehörige Gewichtsprozent-Wert nicht dem Alkoholgehalt des Bieres entspricht. Dieser wäre vielmehr erst durch Umrechnung daraus abzuleiten, und zwar ergibt sich durch Multiplikation mit $d_{t^0, 40}^{(a)} \cdot \delta_{t^0, 40}$ zunächst der Alkoholgehalt von 100 *ccm* Bier und erst durch weitere Division durch $D_{t^0, t^0} \cdot \delta_{t^0, 40}$ derjenige von 100 *g* Bier. Man muss also den zu $d_{t^0, t^0}^{(a)}$ gehörigen Gewichtsprozentwert mit $\frac{d_{t^0, t^0}^{(a)} \cdot \delta_{t^0, 40}}{D_{t^0, t^0} \cdot \delta_{t^0, 40}} = \frac{d_{t^0, t^0}^{(a)}}{D_{t^0, t^0}}$ multiplizieren, und dieser Multiplikator wandelt sich, durch Einsetzung des aus Reischauer's Formel hervorgehenden Wertes für $d_{t^0, t^0}^{(a)}$, um in $\frac{1}{\Delta_{t^0, t^0}^{(e)}}$. In dieser Form ist die indirekte Alkoholbestimmung von

1) Zeitschrift für das gesamte Brauwesen N. F. 14, 511 (1891).

2) Die Chemie des Bieres, S. 318 (1878).

3) Auf eine solche unrichtige Formel bezieht sich die Kritik von Th. P. Blunt, O. Hehner und A. H. Allen, The Analyst 16, 221 (1891); 17, 5 (1892); vergl. diese Zeitschrift 33, 85.

Reischauer selbst, sowie von N. von Lorenz¹⁾ und neuerdings u. A. von H. Vogel und C. Bleisch²⁾ angegeben worden.

Zum Schluss wollen wir nicht verfehlen, darauf hinzuweisen, dass unsere Formel in demselben Sinne einer Erweiterung zugänglich ist wie die Formel von Tabarié, deren Verallgemeinerung die Grundlage von Farnsteiner's bekannter Additionsmethode zur indirekten Bestimmung des Extraktes bildet³⁾. Enthält eine Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht D_{t^0, t^0} nämlich n verschiedene gelöste Bestandteile, und sind die spezifischen Gewichte gleichprozentiger wässriger Lösungen der Einzelbestandteile 1, 2 . . . n gleich $A_{t^0, t^0}^{(1)}$, $A_{t^0, t^0}^{(2)}$ $A_{t^0, t^0}^{(n)}$, so gilt die Formel

$$\frac{1}{D_{t^0, t^0}} = 1 + \left(\frac{1}{A_{t^0, t^0}^{(1)}} - 1 \right) + \left(\frac{1}{A_{t^0, t^0}^{(2)}} - 1 \right) + \dots + \left(\frac{1}{A_{t^0, t^0}^{(n)}} - 1 \right).$$

Bezieht man die spezifischen Gewichte nicht auf Wasser von t^0 , sondern auf solches von 4^0 , so geht diese Formel über in

$$\begin{aligned} \frac{1}{D_{t^0, 4^0}} = \frac{1}{\delta_{t^0, 4^0}} + \left(\frac{1}{A_{t^0, 4^0}^{(1)}} - \frac{1}{\delta_{t^0, 4^0}} \right) + \left(\frac{1}{A_{t^0, 4^0}^{(2)}} - \frac{1}{\delta_{t^0, 4^0}} \right) + \dots + \\ + \left(\frac{1}{A_{t^0, 4^0}^{(n)}} - \frac{1}{\delta_{t^0, 4^0}} \right). \end{aligned}$$

Diese Formeln ermöglichen die unmittelbare Ausdehnung von Farnsteiner's Additionsmethode auf Analysen, die nicht auf Gramm in 100 *ccm*, sondern auf Gewichtsprozente berechnet sind.

¹⁾ Zeitschrift für das gesamte Brauwesen N. F. **14**, 511 (1891); vergl. diese Zeitschrift **31**, 343.

²⁾ Bei B. Neumann, Post's Chemisch-technische Analyse. 3. Aufl., **2**, 451 (1909).

³⁾ Siehe hierüber unsere Abhandlung in dieser Zeitschrift **51**, 25 (1912).