

Zum Nachweis von Fuchsin in geringen Mengen konzentriert man nach *Wartha* 150—200 cc Wein auf $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{5}$, bringt den Rückstand noch warm in einen Stöpselcylinder, giebt Ammoniak und dann 20—30 cc Aether zu. Der Cylinder wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt, dann die Aetherschicht in ein Schälchen abfiltriert. Man giebt 2 Fädchen reiner Wolle (von 2—4 cm Länge) in das Schälchen und lässt den anfangs farblosen Aether verdunsten. Ist Fuchsin vorhanden, so färbt sich der Faden rosa bis rot; die Färbung verschwindet sowohl bei Zusatz von Ammoniak, als auch von Salzsäure.

β) Ausschütteln mit Amylalkohol. 20 cc Wein werden mit 10 cc Bleiessig versetzt, die Mischung etwas erwärmt und gut durchgeschüttelt. Man filtriert, setzt zum Filtrat 2 cc Amylalkohol und schüttelt wieder. Ist der Amylalkohol farblos, so sind keine grösseren Mengen von Fuchsin vorhanden. Ist er rot gefärbt, so versetzt man Proben desselben mit Ammoniak und Salzsäure; bei Gegenwart von Fuchsin tritt Entfärbung ein. — Zur Prüfung auf Säurefuchsin schüttelt man in essigsaurer Lösung aus.

20. Bemerkungen.

Bezüglich der Beurteilung von Weinen muss hier auf die betr. Lehrbücher der Wein- und Nahrungsmittelanalyse, sowie auf die einschlägigen Reichsbestimmungen verwiesen werden. Nur bezüglich der nach dem Arzneibuche zulässigen Weine sei die Fassung des Artikels Vinum gegeben:

Vinum. „Das durch Gärung aus dem Saft der Weintrauben hergestellte Getränk, unverfälscht und von guter Beschaffenheit.“

„Die Untersuchung und Beurteilung des Weines richtet sich nach den jeweils geltenden, allgemeinen, gesetzlichen Bestimmungen und den dazu ergangenen Ausführungsverordnungen, unbeschadet der nachstehenden Forderungen.“

„Der Gehalt des Weines an Schwefelsäure darf in 100 cc Flüssigkeit nicht mehr betragen, als 0,2 g Kaliumsulfat entspricht.“ (Nicht mehr als 0,092 g SO^3 !)

„Xeres und andere Südweine, z. B. Madeira, Marsala, Gold-Malaga, Gelber Portwein, Trockenweine Ungarns, Syriens, Griechenlands, des Kaplandes und anderer Weinbaugebiete sollen in 100 cc nicht weniger als 11 g und nicht mehr als 16 g Alkohol, sowie nicht mehr als 8 g Extrakt einschliesslich des Zuckers enthalten.“

Bier.

1. Bestimmung des spez. Gewichtes.

Da die zu den einzelnen Bestimmungen dienenden Biermengen gemessen werden, die Resultate aber in Gewichtsprozenten anzugeben sind, ist thunlichste Befreiung des

Bieres von Kohlensäure und die Bestimmung des spez. Gewichts bei jeder Bieruntersuchung nötig.

Zur Entfernung der Kohlensäure bringt man das Bier in einen nur bis zur Hälfte damit anzufüllenden Kolben und schüttelt, sobald das Bier Zimmertemperatur angenommen hat, solange kräftig, bis bei wiederholtem Schütteln des mit der Hand verschlossenen Kolbens kein Druck mehr wahrnehmbar ist. Hierauf filtriert man das Bier durch ein trockenes Faltenfilter.

Die Bestimmung des spez. Gew. erfolgt mittelst (langhalsigen, am Halse mit Skala versehenen) Pyknometers oder der grossen *Westphal'schen* Wage (mit Reiter für die 4. Dezimale) bei 15° C.

2. Bestimmung des Extraktes. (Extraktrestes.)

75 cc Bier, deren Gewicht auf der Wage zuvor genau festgestellt ist, werden in einem Schälchen oder Bechergläschen auf der Asbestplatte unter Vermeidung des Kochens auf 25 cc eingedampft und nach dem Erkalten genau auf das ursprüngliche Gewicht gebracht.

Von der sorgfältig gemischten Flüssigkeit wird (wie bei 1) das spez. Gewicht genommen und aus der *Windisch'schen* Tabelle zur Ermittlung des Zuckergehaltes wässriger Zuckerslösungen bei 15° die Extraktmenge entnommen. (S. Tabelle pag. 150.)

(Bei der vorgeschriebenen Entgeistung ist die Temperatur so zu regulieren, dass Ausscheidungen von Extraktbestandteilen vermieden werden.)

3. Bestimmung des Alkohols.

Der Alkohol wird durch Destillation des Bieres bestimmt. Als Vorlage bedient man sich dabei des langhalsigen, am Halse mit Skala versehenen Pyknometers für etwa 50 cc. Der Rauminhalt ist für jeden Grad der Skala genau kalibriert.

Von 75 cc Bier wird soviel in dieses Pyknometer überdestilliert, dass das Destillat in dem Halse ungefähr in die Mitte der Skala reicht, dann wird auf 15° temperiert, gewogen und für das spez. Gewicht aus der Tafel zur Ermittlung des Alkoholgehaltes von Alkoholwassermischungen aus dem spez. Gewicht von *Windisch* der Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten entnommen. (Siehe Tabelle pag. 149.)

Bezeichnet man mit D das Gewicht des alkoholischen Destillates, mit d dessen Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten, mit s das spez. Gewicht des Bieres, so ist für 75 cc Bier der Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten

$$A = \frac{D d}{75 \cdot s}$$

4. Ursprünglicher Extraktgehalt der Würze.

Annähernd wird dieser erhalten durch Verdoppelung der gefundenen Gewichtsprocente Alkohol (A) und Addierung zum gefundenen Extraktgehalt (E) des Bieres. Da dieses Ver-

fahren nicht genau ist, soll der Extraktgehalt der ursprünglichen Würze E^1 aus der Formel

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

berechnet werden.

(Zieht man von dem Werte $E + 2A$ nach *Holzner*

0,3 % bei 13 %igen Würzen

0,2 " " 12 " " "

0,1 " " 10 " " "

ab, so erhält man für den Stammwürzegehalt E^1 fast dieselben Werte, wie die aus obiger Formel berechneten.)

5. Vergärungsgrad.

Man bezeichnet als Vergärungsgrad (V) die von 100 Gewichtsteilen des ursprünglichen Würzeextraktes durch Hefe vergorene Extraktmenge.

$$V = 100 \left(1 - \frac{E}{E^1} \right)$$

6. Zuckerbestimmung.

Die Bestimmung ist in dem entkohlensäurten und entsprechend (1:5) verdünnten Bier nach dem von *Wein* für Maltose gegebene Verfahren vorzunehmen. Man bringt 50 cc *Fehling'sche* Lösung in eine Porzellanschale, erhitzt zum Kochen, lässt aus der Pipette 25 cc des verdünnten Bieres zufließen und erhält die Mischung genau 4 Minuten im Sieden. Das Kupferoxydul wird, wie pag. 97 angegeben, filtriert u. s. w. und als Kupfer gewogen. Das Kupfer wird nach folgender Tabelle auf Maltose umgerechnet. (Die gefundene

Maltosetabelle nach *Wein*.

Kupfer	Maltose	Kupfer	Maltose	Kupfer	Maltose
mg	mg	mg	mg	mg	mg
30	25,3	125	108,9	220	193,9
35	29,6	130	113,4	225	198,4
40	33,9	135	117,9	230	202,9
45	38,3	140	122,4	235	207,4
50	42,6	145	126,9	240	211,8
55	47,0	150	131,4	245	216,3
60	51,3	155	135,9	250	220,8
65	55,7	160	140,4	255	225,3
70	60,1	165	144,9	260	229,8
75	64,5	170	149,4	265	234,3
80	68,9	175	153,8	270	238,8
85	73,2	180	158,3	275	243,3
90	77,7	185	162,7	280	247,8
95	82,1	190	167,2	285	252,2
100	86,6	195	171,6	290	256,6
105	91,0	200	176,1	295	261,1
110	95,5	205	180,5	300	265,5
115	99,9	210	185,0		
120	104,4	215	189,5		

Maltosemenge wird stets zu hoch sein, da auch die Dextrine etwas reduzieren.

7. Dextrinbestimmung.

Man giebt zu 50 cc des aufs Fünffache verdünnten Bieres (s. o.) 15 cc Salzsäure (1,125 spez. Gew.) und erhitzt 3 Stunden lang im siedenden Wasserbad am Rückflusskühler, um das Dextrin zu invertieren. Die Flüssigkeit wird mit Natronlauge neutralisiert und auf 250 oder 300 cc aufgefüllt. In dieser Flüssigkeit bestimmt man nach *Allihn* die Dextrose (vgl. pag. 97).

Von der gefundenen Dextrosemenge ist die der gefundenen Maltose entsprechende Menge Dextrose (Maltose $\times \frac{20}{19} =$ Dextrose) in Abzug zu bringen; der Rest giebt mit 0,925 multipliziert das Dextrin.

8. Stickstoffbestimmung nach *Kjeldahl*.

Man giebt 20—25 cc Bier in einen ca. 150 cc fassenden Rundkolben aus gut gekühltem Kaligläse mit nicht zu kurzem Halse, versetzt mit 1—2 Tropfen konz. Schwefelsäure und dampft ein. Zum Rückstande giebt man 20 cc reiner konz. Schwefelsäure, setzt 0,7 g Quecksilberoxyd zu und mischt durch Umschütteln. Die Oeffnung des Kölbchens wird mit einer lose aufsitzenden, mit Stiel versehenen Glaskugel bedeckt und dasselbe auf einem passenden Stativ in schräger Lage zuerst gelinde, später bis zum Sieden der Schwefelsäure erhitzt. Anfangs tritt unter Aufblähen Verkohlungs, hierauf reichliche Bildung von schwefliger Säure ein. Die Erhitzung ist solange fortzusetzen, dass die Flüssigkeit klar und farblos geworden ist. (Dauert etwa 3—4 Stunden.)

Der Stickstoff ist nun als Ammoniak, z. T. mit Quecksilber zu amidartigen Körpern verbunden, vorhanden. Man lässt erkalten, giesst den Inhalt des Kölbchens in eine 5—600 cc fassende Kochflasche ab, spritzt die Glaskugel und das Kölbchen mit Wasser nach und giebt zu der erkalteten, ca. $\frac{1}{4}$ l betragenden Flüssigkeit 80 cc Natronlauge von 1,35 spez. Gew., 25 cc Schwefelkaliumlösung (40 g Kalium sulfuratum depuratum im Liter) und einige Körnchen geraspeltes Zink und destilliert sofort das Ammoniak in eine Vorlage mit 15—20 cc Normalschwefelsäure in bekannter Weise ab. Man titriert, wenn ca. 120 cc der Flüssigkeit übergegangen sind, mit $\frac{1}{2}$ Normallauge zurück und berechnet aus den erhaltenen Daten das Ammoniak, resp. den Stickstoff.

9. Säurebestimmung.

20 cc Bier werden mit $\frac{1}{10}$ Normallauge titriert unter Verwendung von Lackmus als Indikator. Die Säure wird in CC Normalalkali pro 100 cc Bier angegeben.

10. Asche.

30—50 cc Bier werden in einer Platinschale eingedampft und eingeäschert.

11. Phosphorsäure.

50—100 cc Bier werden unter Zusatz von etwas Barytwasser eingedampft und eingeäschert. Lösen der Asche in Salpetersäure und Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.

12. Schweflige Säure (Zusatz von Monocalciumsulfid).

200 cc Bier werden nach dem Zusatz von etwas Phosphorsäure im Kohlensäurestrom in eine Jodjodkaliumlösung enthaltende Vorlage bis auf $\frac{1}{3}$ abdestilliert. Das noch durch Jod gefärbte Destillat wird mit Salzsäure angesäuert, erwärmt und die aus der schwefligen Säure entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum quantitativ bestimmt.

13. Nachweis von Salicylsäure.

100 cc Bier werden nach *Rose* mit 5 cc verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit dem gleichen Volum Aether-Petroläther (1:1) ausgeschüttelt. Die Aether-Petrolätherschicht wird in ein trockenes Kölbchen filtriert, der grösste Teil der Aethermischung abdestilliert, der noch heisse Rückstand unter Umschwenken mit 3—4 cc Wasser versetzt und einige Tropfen ganz verdünnter Eisenchloridlösung zugefügt. Man filtriert behufs Entfernung der gebildeten, in Petroläther mit gelber Farbe gelösten Eisenoxydhopfenharzverbindung durch ein angefeuchtetes Filter; bei Anwesenheit von Salicylsäure ist das Filtrat violett gefärbt.

14. Nachweis von Borsäure und Boraten.

Der Nachweis der Borsäure erfolgt nach *Brand* in dem wässerigen Auszuge des zuvor mit verdünnter Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion versetzten, eingedampften und verkohlten Bieres. Die aus mindestens 100 cc durch Auslaugen der Kohle erhaltene alkalische Flüssigkeit wird in einer Platinschale auf 1 cc eingeengt, mit verdünnter Salzsäure übersättigt, ein Streifen frisch vorbereitetes Curcumapapier hineingegeben und auf dem Wasserbade eingedampft.

15. Süsstoffe.

1. 500 cc Bier werden nach *Spaeth* zur Bindung der bitter schmeckenden Hopfenbestandteile mit einigen Krystallen Kupfernitrat eingedampft, mit grobem Sand und einigen CC. Phosphorsäure versetzt und mit Aether-Petroläther (1:1) ausgezogen. Der mit wenig verdünnter Lösung von Natriumcarbonat aufgenommene Rückstand lässt noch 0,001 % Saccharin am Geschmack erkennen. Der Nachweis kann in folgender Weise erfolgen:

a. Trocknen und Schmelzen mit Salpeter; Prüfung auf Schwefelsäure. Kann auch nach *Hilger* zur quantitativen Bestimmung benutzt werden.

b. Schmelzen mit Aetznatron; Prüfung auf Salicylsäure. (Nur bei Abwesenheit von Salicylsäure und Tannin verwendbar.)

c. Erhitzen des Rückstandes mit Resorcin und Schwe-

felsäure; man erhält eine im durchfallenden Lichte rötliche Flüssigkeit, die im auffallenden Lichte grün fluoresciert.

2. 500 cc Bier werden unter Zusatz von Bleicarbonat eingeeengt und der mit Sand vermengte Rückstand wiederholt mit Alkohol von 90% ausgezogen. Die alkoholischen Flüssigkeiten dampft man zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Aether, worauf filtriert wird. Der Rückstand soll fast reines Dulcin (= Phenetolcarbamid) sein, das sich an seinem süßen Geschmack erkennen und durch folgende Reaktionen nachweisen lässt.

a. Nach *Berlinerblau* erhitzt man den ätherischen Rückstand mit Phenol und etwas konz. Schwefelsäure. Nach Zusatz einiger Tropfen Wasser lässt man erkalten und überschichtet die braunrote Flüssigkeit im Reagensglas mit Ammoniak oder Soda: bei Anwesenheit von Dulcin bildet sich eine blaue Zone.

b. Zur Prüfung nach *Jorissen* benutzt man eine Lösung von 1—2 g frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Salpetersäure, der Natronlauge zugesetzt wird, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr ganz löst. Die Flüssigkeit wird auf 15 cc verdünnt und nach dem Absitzen filtriert. Das extrahierte Dulcin (s. o.) wird in 5 cc Wasser suspendiert, mit 2—4 Tropfen des Reagens versetzt und das Gläschen 5—10 Minuten in siedendes Wasser getaucht, wobei schwach violette Färbung eintritt. Auf Zusatz einer geringen Menge Bleisuperoxyd entsteht prachtvoll violette Färbung. (Bei 0,01 g Dulcin noch sehr deutliche, bei 0,001 g sehr schwache Reaktion.)

16. Neutralisation des Bieres mit Soda oder Bicarbonat.

Nach *Spaeth* werden 500 cc Bier mit 100 cc Ammoniak versetzt und nach 4—5 Stunden von dem die an Kalk und Magnesia gebundene Phosphorsäure enthaltenden Niederschläge abfiltriert.

a. Zweimal je 60 cc des Filtrates (= 50 cc Bier) werden eingedampft, verascht und in der Asche die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt.

b. 250 cc des ammoniakalischen Filtrates versetzt man zur Ausfällung der Phosphorsäure mit 25 cc Bleiessig, schüttelt tüchtig und filtriert nach 5—6 Stunden. 200 cc des Filtrates dampft man zur Entfernung des Ammoniaks auf ca. 30—40 cc ein, verdünnt nach dem Erkalten wieder auf 200 cc, giebt einige Tropfen Essigsäure zu und leitet Schwefelwasserstoff ein. Man entfernt den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom und filtriert vom Schwefelblei ab, 150 cc dampft man in einer Platinschale ein und verascht. Die vollkommen weisse Asche wird in Wasser aufgenommen und der Alkaligehalt titrimetrisch bestimmt.

c. Unter der Annahme, dass sämtliche an Kali gebundene

Phosphorsäure als primäres Phosphat im Bier enthalten ist, lässt sich aus der gefundenen Phosphorsäure und dem Alkaligehalt der Zusatz des Neutralisationsmittels berechnen. Da 0,01 der gefundenen Phosphorsäure ($P^{2}O^5$) = 0,0191 KH^2PO^4 = 1,4 cc $\frac{1}{10}$ Säure entsprechen, hat man nur die gefundene Phosphorsäure mit 1,4 zu multiplizieren, um die für die normale Bierasche erforderliche Menge $\frac{1}{10}$ Säure zu erhalten. Der Mehrverbrauch entspricht dem zugesetzten Neutralisationsmittel und wird, da fast ausschliesslich Natriumbicarbonat in Betracht kommt, auf dieses berechnet: 1 cc = 0,00837 g $NaHCO^3$.

Die gefundene Menge Neutralisationsmittel entspricht der geringsten zugesetzten Quantität; ist meist zu niedrig.

Branntwein: Prüfung auf Fuselgehalt.

Nächst der wohl als bekannt vorauszusetzenden Bestimmung des spez. Gewichtes zur Ermittlung der Alkoholstärke ist die wichtigste Prüfung beim Trinkbranntwein die Bestimmung des Fuselölgehaltes.

Das von *Roese* hierfür gegebene Verfahren beruht auf der Aufnahmefähigkeit des Chloroforms für Alkohol und seine höheren Homologen, speziell Amylalkohol. Schüttelt man Chloroform mit wässrigem Aethylalkohol, so ist die Volumzunahme des Chloroforms eine geringere, als wenn man es mit wässrigem Alkohol, der noch Amylalkohol enthält, durchschüttelt. Aus der Volumzunahme lässt sich der Amylalkohol-, resp. Fuselölgehalt eines Branntweins bestimmen.

Der hierzu erforderliche *Roese-Herzfeld'sche* Schüttelapparat (Abbildung vgl. Technisch-chemische Analyse pag. 97) hat bei 60 cm Länge ca. 180 cc Inhalt. Der unten sphärisch zugeschmolzene Cylinder fasst bis zum ersten Teilstrich der graduierten Röhre 20 cc; er dient zur Aufnahme des Chloroforms. Die nun nach oben folgende enge Röhre fasst 6 cc und ist von 20—26 cc so geteilt, dass je 2 benachbarte Teilstriche ein Volum von 0,05 cc begrenzen; sie stehen je 1,4 mm auseinander, so dass 0,01 cc noch genau abgelesen werden kann. Der obere Teil des Apparates (kugelförmig) fasst ca. 150 cc und ist mit eingeschliffenem Stöpsel zu verschliessen.

Um nun zunächst den eigentlichen Versuch vorzubereiten, stellt man sich aus bestem, reinstem Feinsprit genau 30-volumprozentigen Alkohol her. Die erforderliche Verdünnung ergibt sich aus beigegebener Tabelle, Seite 166.

Die nötigen Bestimmungen des spez. Gew. geschehen mittelst des Pyknometers. Haben mehrere Bestimmungen das spez. Gewicht zu 0,96564 ergeben, so wird der Schüttelapparat in einen Glascylinder eingesenkt, der Wasser von genau 15° C. enthält, und bis zum Teilstrich 20 mit entwässertem, destillier-