

von C. Gerhardt in Bonn seit fast Jahresfrist probeweise in Gebrauch habe, und welches Modell in seiner neuesten Ausführung die meisten Fachgenossen nach kurzer Prüfung den Büretten mit Hahnschliff vorziehen werden. Diese Planschliffbürette braucht keine Einfettung der Schliffflächen und schliesst sicher. Die Reinigung ist sehr bequem — und wenn sie gründlich erfolgt, sind die Schliffflächen sehr leicht übereinander zu bewegen und besonders das tropfenweise Austitiren erfolgt rasch und elegant.

Landwirtschaftliche Versuchs-Station Bonn.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der Landwirtschaftlichen Centralversuchsstation für Bayern.)

Ein neues Verfahren der Glycerinbestimmung in Wein und Bier.

Von

Hans Graf von Toerring.

In einer den Glyceringehalt der Branntweinschlempe behandelnden Arbeit¹⁾ habe ich zur Bestimmung des Glycerins die Flüchtigkeit desselben im Vacuum mit Erfolg benutzt (S. 110 d. Z.). Die hierbei erhaltenen günstigen Resultate berechtigten zur Annahme, dass die Methode sich mit gleich gutem Erfolge auch auf die Glycerinbestimmung im Biere und im Wein übertragen lasse.

In meiner ausführlichen Kritik der bisher vorgeschlagenen Glycerinbestimmungsmethoden (a. a. O.) habe ich darauf hingewiesen, dass es insbesondere zwei Umstände sind, welche eine genaue Ausführung einer solchen Bestimmung schwierig oder unmöglich machen:

1. der Mangel an geeigneten Trennmitteln des Glycerins von anderen Stoffen, und

2. die schon im Laufe des Proesses eintretenden und hauptsächlich mit der Endtrocknung durch Verdampfen von Glycerin verursachten Verluste an Glycerin.

Die nun im Folgenden zu beschreibende Methode sucht diese Fehlerquellen nach Möglichkeit zu vermeiden.

Sie beruht im Wesentlichen auf folgenden Thatsachen:

a) Eine Glycerinlösung lässt sich bis auf einen Wassergehalt von etwa 50 Proc. ein dampfen, ohne dass sich hierbei eine Spur von Glycerin verflüchtigt.

Die Hauptmenge des noch vorhandenen Wassers kann von gebranntem Gyps bei ge-

wöhnlicher Temperatur als Krystallwasser gebunden und so eine pulverige gut extrahirbare Masse gewonnen werden, welcher das Glycerin, mehr oder weniger verunreinigt, in bekannte Weise zu entziehen ist.

b) Die Flüchtigkeit des Glycerins kann dazu benutzt werden, dasselbe von nicht flüchtigen Stoffen durch Destillation unter geeigneten Bedingungen zu trennen. Der Siedepunkt des wasserfreien Glycerins liegt nach Mendelejeff²⁾ bei 290° (corr.) und nach A. Oppenheim und M. Salzemann³⁾ bei 290,4° (corr.). Im luftverdünnten Raume destillirt das Glycerin nach Th. Bolas⁴⁾ unzersetzt über und zwar bei 50 mm Quecksilberdruck bei 210° und bei 12,5 mm Druck bei 179,5°, nach A. Henninger⁵⁾ bei 20 mm Druck bei 170°. Nach Gerlach⁶⁾ liegt der Siedepunkt von Glycerin mit 2 Proc. Wasser bei 208°, mit 5 Proc. bei 164°, mit 10 Proc. Wasser bei 138°. In dem luftverdünnten Raum, welchen eine Wasserluftpumpe herstellt, die bis auf die Tension des Wasserdampfes evakuirt, muss sich also das Glycerin bei einer Temperatur von 180° vollständig verflüchtigen lassen.

Die Flüchtigkeit des Glycerins im Vacuum wurde schon von Reynaud⁷⁾ benutzt, um die Menge der Verunreinigungen in dem aus Wein abgeschiedenen und gewogenen Glycerin zu bestimmen, indem er das in ein Schiffchen überführte Glycerin in ein Rohr brachte, welches in einem auf 180° erhitzten Ölbad lag und mit der Luftpumpe evakuirt werden konnte; nachdem das Glycerin so verflüchtigt war, wurde der Rückstand im Schiffchen zurückgewogen und dessen Inhalt von dem gewogenen Roh-Glycerin in Abzug gebracht.

Gelingt es, das Glycerin nach einem ähnlichen Destillationsverfahren auch vollständig im Destillate zu gewinnen, so muss diese die sicherste Methode der Trennung des Glycerins von anderen nicht flüchtigen Stoffen darstellen. Dass dieses thatsächlich der Fall ist, werden die mitzutheilenden Versuche zeigen.

c) Die durch die Destillation erhaltene wässrige Glycerinlösung besitzt alle Eigenschaften, welche für das richtige Gelingen der Abscheidung des Glycerins als Benzoësäureäther erforderlich sind; sie würde selbstverständlich auch, und zwar in vollkomme-

²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. 114. S. 165.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1874. S. 1622.

⁴⁾ Chem. Centr. 1871. S. 242, 290 u. 664.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880. S. 1370.

⁶⁾ Z. f. anal. Chemie 24. S. 110.

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1880. S. 1370; aus C. r. 90 S. 1077.

¹⁾ Landwirthsch. Versuchsstat. 36 S. 29.

nerer Weise als das auf anderem Wege abgeschiedene Glycerin, sich für die weitere Behandlung nach den Methoden von Fox und Wanklin, Legler, Hehner eignen, indess verdient die Methode von Diez, bei deren Anwendung das Glycerin in der Form einer unlöslichen Verbindung auch gesehen wird, den Vorzug.

Die Ausführung der Glycerinbestimmung im Biere und in Weinen von über 5 Proc. Extractgehalt gestaltet sich demnach wie folgt:

50 cc Bier bez. 15 cc Wein werden auf dem Wasserbade auf etwa 10 cc eingeeengt nach der Abkühlung 15 g gebrannter Gyps allmählich hinzugefügt, die zu erhärten be-

absoluten Alkohols im Heberextractionsapparat 4 Stunden ausgelaugt.

Der alkoholische Auszug wird hierauf unter Zusatz von 15 bis 25 cc Wasser — letzteres, um eine Glycerinverflüchtigung sicher zu verhindern — bis zur völligen Verjagung des Alkohols erhitzt und die erhaltenen, nun wässrige, Glycerin u. dgl. enthaltende Lösung der Destillation unterworfen.

Bei Weinen von unter 5 Proc. Extractgehalt vereinfacht sich das Verfahren dadurch, dass die eben beschriebene Reinigung nicht nothwendig ist. Es wird hierbei nur auf eine vollkommene Entfernung des Alkohols Bedacht zu nehmen sein.

Bei Anwesenheit von selbst ganz ge-

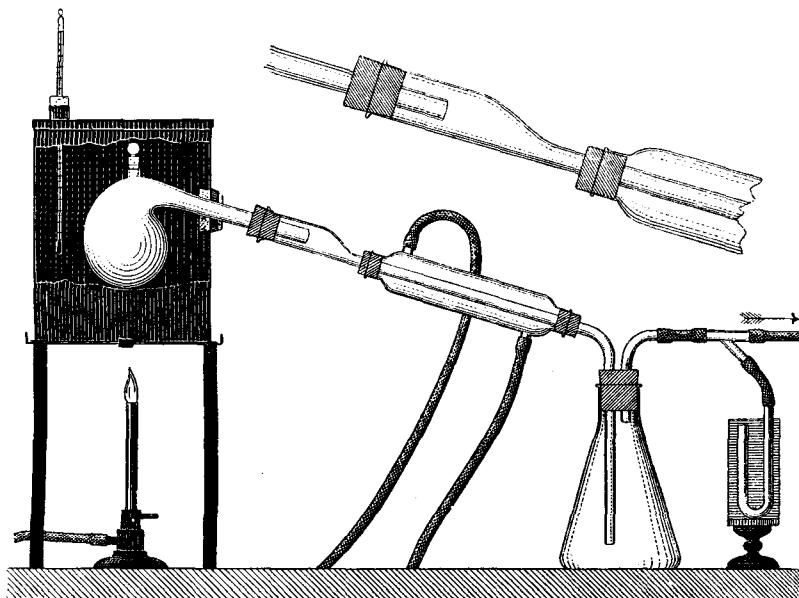


Fig. 149 u. 150.

ginnende Masse wird gut verrührt und das schliesslich erhaltene Pulver im Heberextractionsapparate — also heiss — 6 Stunden lang mit absolutem Alkohol ausgelaugt.

Statt dessen empfiehlt es sich auch, 50 cc Bier (beim Wein 15 cc direct ohne vorausgehende Einengung) auf dem Wasserbade auf etwa 20 cc einzuengen und diese in zwei Filtrirpapierstreifen von je 50 cm Länge und 6 cm Breite (wie bei der Adam'schen Fettbestimmungsmethode gebräuchliche) aufzunehmen. Die Streifen werden zu diesem Zwecke durch die in einer möglichst flachen Porzellanschale befindliche Flüssigkeit langsam hindurchgezogen, bis alles aufgesogen ist, hierauf wird der Rückstand noch mit etwas Wasser aufgenommen und der Process des Durchziehens wiederholt. Die Streifen werden bei 40° getrocknet, zusammengerollt, in eine Papierhülse gesteckt und mittels

ringen Mengen von Alkohol bilden sich Äthylbenzoate, welche auf die Abscheidung und Erhärtung der sich bildenden Glycerinbenzoate einen ungünstigen Einfluss ausüben.

Die Destillationsvorrichtung⁸⁾ (siehe Figur 150) besteht aus einer vor der Lampe geblasenen etwa 100 cc fassenden Retorte mit Tubulus, welche in einem passenden kleinen Luftbade von Eisenblech ruht. Der Retortenhals ist mittels Kautschukpropfens mit dem erweiterten Rohrstück eines kleinen Liebig'schen Kühlers verbunden (äußeres Wasserrohr etwa 16 cm lang); diese Erweiterung hat die in Figur 149 angegebene Form, um ein ungehindertes Abfließen des in geringer Menge auftretenden Destillates zu ermöglichen.

Das nach abwärts gebogene untere End-

⁸⁾ In der beschriebenen Ausführung zu beziehen von Johannes Greiner in München.

stück des Kühlrohres ist mittels Kautschukstöpsels mit einem als Vorlage dienenden starkwandigen Erlenmeyer'schen Kölbchen verbunden, welches andererseits durch ein Knierohr mit der Wasserluftpumpe in Verbindung steht; zwischen beiden ist ein Quecksilbermanometer eingeschaltet. Die Wasserluftpumpe muss die Luftverdünnung bis auf die Tension des Wasserdampfes herstellen können.

Nachdem die wässrige Rohglycerinlösung durch den Tubulus in die Retorte gefüllt ist, wird derselbe mittels eines weichen Korkes verschlossen, welcher der Länge nach durchbohrt ist und in dessen Bohrung ein mit Vaseline eingefettetes zugespitztes Glasstäbchen steckt. Nachdem das Luftbad angeheizt und der Kühler in Thätigkeit gesetzt wurde, destillirt man bei 150 bis 170° ohne Anwendung der Luftleere, bis alles Wasser in die Vorlage übergegangen ist. Sobald dies geschehen, stellt man die Verbindung mit der Wasserluftpumpe her und steigert die Temperatur im Luftbade auf 190 bis 210°. In der Regel ist alles Glycerin innerhalb einer Stunde überdestillirt.

Nach beendigter Destillation wird die Heizflamme abgelöscht, das Luftbad durch Abnahme des Schieberdeckels zur rascheren Abkühlung gebracht und das Vacuum durch Lösen der Verbindung mit der Wasserluftpumpe aufgehoben. Um die in dem Retortenhalse und Kühlrohre befindlichen Glycerinreste unter Anwendung einer möglichst geringen Spülwassermenge in die Vorlage zu bringen, zieht man das Glasstäbchen aus der Bohrung des Korkes, steckt in diese die Spitze einer Pipette, lässt in diese 3 bis 4 cc Wasser in die Retorte einfließen, verschließt und destillirt ohne Anwendung des Vacuums und nach Ablassen des Kühlwassers bei 150 bis 170° weiter. Durch diese so bewirkte unvollkommenere und langsamere Kühlung wird ein besseres Auswaschen des Kühlrohres erzielt. Sollten trotzdem Spuren von Glycerin zurückbleiben, so wird die Retorte von dem Kühler abgenommen und das Kühlrohr mit Anwendung der Spritzflasche gereinigt.

Das schwach gelblich gefärbte, etwa 10 bis 11 cc betragende Destillat wird in dem Vorlagekolben selbst nach Diez⁹⁾ weiter behandelt, d. h. die nicht mehr als 0,2 g Glycerin enthaltende 0,5 bis 1 proc. Glycerinlösung mit 5 cc Benzoylchlorid und 35 cc 10 proc. Natronlauge unter wiederholter Abkühlung längere Zeit kräftig geschüttelt, bis das ausgeschiedene Glycerinbenzoat hart

geworden ist. Um die angegebenen Concentrationsverhältnisse einhalten zu können, wird der Vorlagekolben tarirt und das Destillat gewogen, bez. durch Verdampfen auf dem Wasserbade oder durch Wasserzugabe die Flüssigkeitsmenge geregelt. Die hart gewordene Masse wird schliesslich nach dem Zerreiben in der alkalischen Flüssigkeit auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und 2 bis 3 Stunden bei 100° getrocknet.

Zur Berechnung des Glycerins aus dem Estergemenge findet die Diez'sche Verhältnisszahl Anwendung (0,385 Benzoat = 0,1 Glycerin).

Bei der Destillation gehen manchmal (jedoch nur beim Bier) geringe Mengen einer in heissem Alkohol und Äther löslichen, in Wasser unlöslichen, sich fettig anführenden Substanz über. Das Destillat muss in diesem Falle vor der Behandlung nach Diez filtrirt werden, da bei Anwesenheit dieser Substanz die normale Esterbildung beeinträchtigt wird.

Die Diez'sche Methode gibt combinirt mit der Destillationsmethode vollkommen richtige Resultate, während sie in der von Diez vorgeschlagenen Art für sich allein angewendet wegen der schwer durchzuführenden Entfernung der hinderlichen Kohlehydrate und der hierbei zweifellos entstehenden Verluste an Glycerin entweder gar nicht gelingt oder zu niedere Zahlen liefert.

Was die Prüfung der Destillationsmethode an reinen Glycerinlösungen, künstlich hergestellten Gemischen von Kohlehydraten und Glycerin, ferner an einer Anzahl von Schlempefiltraten betrifft, so wird hier auf die oben angeführte Arbeit (S. 110 d. Z.) über den Glyceringehalt der Branntweinschlempe verwiesen.

Ein neuerdings mit reiner Glycerinlösung angestellter Versuch ergab nach der Destillationsmethode:

angewandtes Glycerin	0,1730
gefunden	0,1725
Differenz	— 0,0005

Im Bier mit absichtlichem und bekanntem Glycerinzusatz wurde gefunden:

Zugesetzt zu 100 cc Bier: 0,160 g.	
Gefundener Glyceringehalt des mit	
Glycerin versetzten Bieres	0,2650
ursprünglicher Glyceringehalt . . .	0,1052
ergibt einen Zusatz von	0,1599 g.

Weiter wurden 4 Bierproben einerseits nach der Destillationsmethode, anderseits nach der in den „Vereinbarungen der bayrischen Vertreter der angewandten Chemie¹⁰⁾

⁹⁾ Z. f. physiol. Chem. 11. S. 972.

¹⁰⁾ Berlin 1885. Julius Springer.

vorgeschlagenen Methode untersucht und dabei folgende Werthe gefunden:

Herkunft des Bieres	Alkohol	Glycerin-Procente		
		Gewonnen nach der Destillationsmethode	Gewonnen nach den Vereinbarungen etc.	In Wasser löslicher Theil des Roh-Glycerins
Münchener Pschorr-Schenk-Bier Probe I	4,12	0,105	0,105	0,036
Münchener Pschorr-Schenk-Bier Probe II	3,95	0,101	nicht bestimmt	
Münchener Weiss-Bier von Schramm (obergärig)	3,75	0,194	0,084	0,060
Münchener Spaten-Export-Bier (in Flaschen)	5,46	0,118	0,062	0,042

In dem nach der in den „Vereinbarungen“ vorgeschlagenen Methode enthaltenen Endprodukte befand sich ein grosser Theil (siehe Tabelle) in Wasser unlöslicher Substanzen; dieselben wurden abfiltrirt, nach Eindampfen des Filtrats der getrocknete Rückstand gewogen.

Nimmt man die nach der Destillationsmethode erhaltenen Zahlen als richtige an, so zeigt es sich, dass bei der oben angeführten Methode ein grosser Theil des vorhandenen Glycerins nicht zur Wägung kommt, also wohl während der Operation verloren geht, dass aber dieser Fehler theilweise (einmal sogar vollständig) durch einen hohen Gehalt des „Glycerins“ an verunreinigenden Substanzen compensirt wird.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass dieser Fehler auch den meisten der übrigen Glycerinbestimmungsmethoden anhaftet.

Nachdem im Gegensatze zu diesen bei der Destillationsmethode das Glycerin ohne Verdampfung resultate und frei von verunreinigenden Stoffen zur Wägung kommt, dürfte dieselbe vor Allem berufen sein, zur Lösung von Fragen herangezogen zu werden, welche den Glyceringehalt vergohrner Flüssigkeiten zum Gegenstande haben.

Schliesslich sei der Glyceringehalt von fünf nach Herkunft und Zusammensetzung verschiedener Weinsorten, bestimmt nach der beschriebenen Methode, hier mitgetheilt.

	Herkunft des Weines	Extract	Alkohol	Glycerin
direct destillirt	Deidesheimer	1,969	9	0,5900
	Bordeaux	2,266	10,52	0,5848
destillirt nach erfolgter Reinigung	Boxbeutel	2,325	11	0,8726
	Marsala	5,619	17,6	0,7752
	Malaga	15,680	19,2	0,7535

Colorimeter.

Von

Dr. Adolf Jolles in Wien.

Der in beistehender Figur veranschaulichte Apparat bezweckt, die Fehlerquellen, welche dem colorimetrischen Verfahren naturgemäss anhaften, möglichst zu beseitigen. Sollen die auf colorimetrischem Wege erzielten Resultate brauchbar sein, dann ist es eine Hauptbedingung, dass während der Dauer des Verfahrens die Lichtmenge, welche durch die Vergleichsflüssigkeit geht, genau so gross ist, wie die, welche die verschiedenen Probeflüssigkeiten trifft. Ferner muss die Beobachtung der Farbtöne in den Cylindern so geschehen, dass auch die geringsten Farbenunterschiede erkannt werden können, zumal bei den gewöhnlich angewandten Verdünnungen auch der kleinste Fehler ein unrichtiges Gesamtresultat bedingt. — Bei Benützung beistehenden Apparates werden, wie ich mich durch zahlreiche vergleichende colorimetrische Bestimmungen überzeugt habe, die obigen Fehlerquellen möglichst ausgeschaltet.

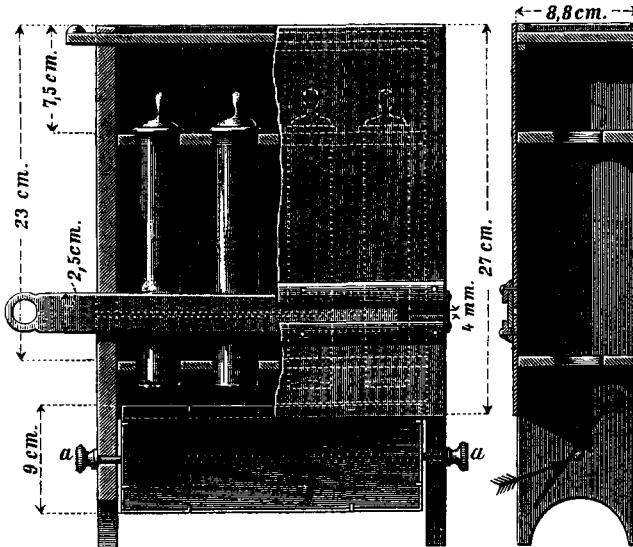


Fig. 151.

Vier gleiche Glascylinder von 22 cm Höhe und 3 cm Durchmesser mit hohlem gläsernen Stopfen und flachem, am besten plangeschliffenem Boden, die mit einer 50- und 100 cc-Marke versehen sind, befinden sich in einem Holzkasten, dessen Einrichtung aus beistehender Figur ersichtlich ist. Am unteren Ende des Holzkastens ist ein Planspiegel von 9 cm Durchmesser angebracht, welcher vermöge der Schrauben *a* leicht um