Zur Glycerinbestimmung im Bier.

Von

Dr. Friedrich Clausnizer.

Der §. 5 des deutschen Nahrungsmittelgesetzes sagt in Ziffer 2):

»Für das Reich können durch Kaiserliche Verordnung mit Zustimmung des Bundesraths zum Schutze der Gesundheit Vorschriften erlassen werden, welche verbieten: Das gewerbsmässige Verkaufen und Feilhalten von Nahrungs- und Genussmitteln von einer bestimmten Beschaffenheit oder unter einer der wirklichen Beschaffenheit nicht entsprechenden Bezeichnung«

und in dem Entwurf der diesbezüglich noch zu erwartenden Kaiserl. Detailverordnungen *) steht ferner:

»Unter »Bier« sind nur durch weinige Gährung ohne Destillation erzeugte und noch in einem gewissen Stadium der Nachgährung befindliche Getränke aus Malz (Gerste), Hopfen, Hefe und Wasser zu verstehen. Alle übrigen aus sonstigen Materialien erzeugten ähnlichen Getränke dürfen nur unter anderen sie bestimmt unterscheidenden Bezeichnungen, z. B. »Reisbier«, verkauft werden.«

»Die Verwendung von Glycerin ist beim Brauen auszuschliessen.«

»Das Versetzen des Weines mit Aetherarten, riechenden Essenzen, Glycerin und ähnlichen Stoffen, welche bestimmt sind, dem Weine den Anschein einer besseren Beschaffenheit zu verleihen, ist unzulässig.«

»Flüssigkeiten, welche mit Hülfe dieser Stoffe dargestellt sind, dürfen nicht als Weine, sondern müssen unter anderen, bestimmt unterscheidenden Namen verkauft werden« (also ebenso wie chapalisirte, gallisirte und petiotisirte Weine).**)

*) Landgraf, der Verkehr mit Nahrungsmitteln etc. auf Grund des deutschen Reichsgesetzes vom 14. Mai 1879. Stuttgart bei J. B. Metzler, p. 10 u. 12.

**) Schon im September 1878 wurde in einer zu Dresden abgehaltenen Versammlung des deutschen Vereins für öffentliche Gesundheitspflege eine von C. Neubauer aufgestellte These ähnlichen Inhalts angenommen, sie lautet (s. deutsch. Vierteljahresschr. f. öffentl. Gesundheitspfl. Bd. 11 Heft 1; Fühling's Landw. Ztg. 1879, p. 366):

„9) Die mit Zusätzen von Zucker, Alkohol u. s. w. versetzten Weine müssen ebenso wie alle Kunstweine beim Verkauf mit einem Namen belegt werden, welcher über die Art ihrer Bereitung keinen Zweifel lässt. Um dies durchzusetzen,

Die Thatsache, dass man da und dort gegohrenen Getränken, um ihre Härte zu verdecken und ihnen eine gewisse Vollmundigkeit zu geben, künstlich Glycerin zusetzt, ist bekannt; ich erwähne hier nur zwei Angaben in der Literatur:

Nessler*) sagt, man habe seines süssen Geschmackes wegen das Glycerin schon oft als Zusatz zu Wein und Bier empfohlen und verwende es hierzu auch bei Rothweinen oder rauhen Weissweinen in ausgedehnter Weise. Nach Nessler's Angaben werden $\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}\%$ zugesetzt.

An einer anderen Stelle**) wird eine Vorschrift wiedergegeben, wonach man, um dem Bier einen süssen, vollen Geschmack zu ertheilen, der Würze vor der Gährung 1% Glycerin zusetzen soll, und weiter ist bemerkt, die Mehrausgaben an Glycerin würden ausgeglichen durch Ersparnisse an Malz.

Es könnte freilich auch einmal der Fall eintreten, dass ein Bier einen abnorm hohen Glyceringehalt bei der Analyse aufweist, ohne wirklich »verfälscht« zu sein, wenn nämlich Hefe zur Gährung verwendet wurde, welche mit Glycerin conservirt***) und vor dem Gebrauch gar nicht oder nicht genügend ausgewaschen war. Doch dieser Fall möchte ein selten vorkommender sein.

Obgleich einige Versuche es sehr wahrscheinlich gemacht haben,†) dass reines Glycerin wohl in grösseren, nicht aber in den oben angegebenen kleinen Dosen schädlich auf den menschlichen und thierischen Organismus einwirkt, so ist doch das Publicum mit Recht misstrauisch gegen ein »Bier« genanntes Getränk, welches in seiner Zusammensetzung abweicht von dem, was man einmal unter der Bezeichnung »Bier« zu verstehen gewohnt ist, welches also z. B. einen künstlich erhöhten Glyceringehalt bei der Analyse zeigt, denn ein regelrecht gebrautes und aufbewahrtes Bier hat keine künstliche Erhöhung der Vollmundigkeit nöthig und überdies hat

ist den agriculturchemischen Versuchsstationen, sowie den Laboratorien der Gesundheitsämter u. s. w. die weitere Ausbildung der in der Weinchemie in Anwendung kommenden analytischen Methoden, sowie die Bearbeitung neuer aufs Dringendste zu empfehlen . . .“

*) Nessler, der Wein etc. Landw. Vers.-Stat. 1865, p. 110 ff.

**) Jahresber. f. Agriculturchemie 1870—72 (Bd. 3) p. 261.

***) Ibid. p. 225 und Jahresber. f. Agriculturchemie 1865, p. 362.

†) Siehe Gatillon, Jahresber. f. Agriculturchem. 1877, p. 480 und Plósz, ibid. p. 481.

der Consument natürlich niemals eine Garantie für die Reinheit und Unschädlichkeit des verwendeten Zusatz-Glycerins.

Nachdem einmal das Glycerin seinen Eingang in die Bierfabrikation gefunden hat, wird es in Zukunft mehr und mehr die Aufgabe der Analytiker werden, verdächtige Biere auf einen künstlichen Glycerinzusatz zu prüfen, und es fragt sich nun, welche Methode ermöglicht, auf einfache Weise mit befriedigender Genauigkeit das Glycerin quantitativ zu bestimmen.

Im Lauf des letzten Jahres hatte ich Gelegenheit, die Vorzüge und Nachtheile eines Theils der bekannteren, später kurz wiederzugebenden Bestimmungsmethoden des Glycerins in gegohrenen Getränken kennen zu lernen. Ich bemerke sogleich, dass alle diese Methoden, mit Ausnahme einer, nämlich der von Lallieu, darauf ausgehen, das Glycerin aus dem Bier resp. Bierextract durch geeignete Lösungsmittel (und zwar kennt man als einzige zweckdienliche bis jetzt Alkohol, Alkohol und Aether, Alkohol und Chloroform) ausziehen und nachdem es so von den übrigen Bierbestandtheilen getrennt ist, zu trocknen und in Substanz zu wägen. Im grossen Ganzen sind diese Extractionsmethoden nur Abänderungen resp. Vereinfachungen der ursprünglich von Pasteur angegebenen und einander sehr nahe verwandt; sie unterscheiden sich von einander in scheinbar unwichtigen Dingen, scheinbar, denn gerade durch die unbedeutenden Veränderungen haben manche »Vereinfachungen« ihren Werth total verloren.

Es fehlen uns noch umfassendere und genauere Angaben über die Eigenschaften und das chemische Verhalten des Glycerins und, wo wir spärliche Angaben besitzen, da werden sie da und dort zu wenig beachtet. Diesem Umstand möchte es zuzuschreiben sein, dass so manche unwahrscheinliche Procentzahlen für den Glyceringehalt in Bieren und Weinen die Analysen-Tabellen ausfüllen.

Die bekannteren Methoden der Glycerinbestimmung in gegohrenen Getränken sind folgende:

1. a) Pasteur*) dampft 500 cc auf ein Volum von 10—12 cc ein, trocknet vollends bis zur syrupösen Consistenz im Vacuum, extrahirt den Rückstand mit Alkohol-Aether (1 Theil Alkohol von 90—92° und 1 $\frac{1}{2}$ Theile Aether), neutralisirt nach Verdampfung des Alkohol-Aethers die sauer reagirende Masse genau mit Kalkwasser, trocknet und extrahirt.

*) Die Alkoholgährung etc. Deutsch von Griessmayer.

abermals mit Alkohol-Aether. Das Glycerin findet sich in diesem letzten Extract; es wird auf dem Wasserbad von Aether und Alkohol befreit, im Vacuum bei Zimmertemperatur vollends getrocknet und gewogen.

b) Für rohere und rascher auszuführende Glycerinbestimmungen (spec. für Wein) hat schon Pasteur*) selbst sein Verfahren vereinfacht. Er entfärbt den Wein mittelst Thierkohle, dampft 250 cc mit einigen Grammen Kalk ein und beendet die Trocknung im Vacuum. Der Rückstand wird in der Reibschale mit Alkohol-Aether ausgezogen und das Glycerin, wie bei 1. a) angegeben, getrocknet.

2. Reichardt**) hat die Pasteur'sche Methode in folgender Weise modificirt: »Das durch Abdampfen erhaltene Weinextract***) versetzt man mit gebranntem und gelöschtem Kalk bis zum schwachen Vorwalten und verdampft darauf vorsichtig zur Trockne, wodurch Bernsteinsäure und Zucker in die in Alkohol unlöslichen Kalkverbindungen übergeführt werden. Kocht man darauf den Trockenrückstand mit 90 procentigem Alkohol aus, so soll beim Eindunsten des Filtrats im Wasserbad das Glycerin völlig rein und fast farblos auch bei Rothweinen zurückbleiben.«

3. Eine andere Lesart des Reichardt'schen Verfahrens finden wir in einigen analytischen Büchern, so sagt Dietzsch†): »Nach Prof. Reichardt in Jena verfährt man folgendermaassen: Zu 100 cc Wein (rother muss vorher mit Thierkohle entfärbt werden; von Bier werden 250 cc zur Analyse verwendet) setzt man 5 g frisch gelöschten Kalk und verdampft in einer Porzellanschale bei gelinder Wärme zur Trockne, der Rückstand wird zerrieben und in einem verschlossenen Gefäss wiederholt mit 30 cc Alkohol absolut. (oder 7 cc Aether und 23 cc Spiritus von 90°) einige Stunden lang digerirt und dann filtrirt. Das Filtrat wird hierauf in einem tarirten Gefäss bei gelinder Wärme unter 100° verdunstet, bis kein Gewichtsverlust mehr eintritt.«

*) Ibid.

) Siehe Neubauer und Borgmann: Zur quantitativen Bestimmung des Glycerins im Weine, diese Zeitschr. **17, 442. (Die Original-Abhandlung Reichardt's, Arch. d. Pharm. **210**, 408 und **211**, 242, stand mir leider nicht zu Gebot.)

***) Bier wird entweder auch direct, wie Wein, auf dem Wasserbad unter Kalkzusatz getrocknet, oder es wird dazu der Destillations-Rückstand von der Alkohol-Bestimmung verwendet. Siehe Jahresber. f. Agriculturchemie 1877, p. 659.

†) Die wichtigsten Nahrungsmittel etc. Zürich bei Orell Füssli 1879, p. 70 und 99.

Wittstein*) gibt dieselbe Vorschrift.

4. König**) vereinigt 1. b) von Pasteur und 3) von Reichardt; er gibt an, etwa 100 cc Bier mit einigen Grammten gebranntem Kalk zur Trockne zu verdampfen, die harte, spröde Masse im Mörser zu Pulver zu zerreiben und mit einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol (absolutem?) und Aether (oder 100 Th. Alkohol von 90% Tr. und 150 Th. Aether) zu extrahiren, endlich den Extract bei 40—50° C. einzudampfen und das so trocken zurückbleibende Glycerin zu wägen. Ist das Glycerin nicht rein genug, so wird es ein zweites Mal mit Kalk behandelt und mit Alkohol-Aether extrahirt.

5. Neubauer und Borgmann***) vervollständigten in einer eingehenden, kritischen Arbeit über Reichardt's Glycerinbestimmungsmethode diese in der Weise, dass sie das nach Reichardt (siehe 2.) erhaltene Glycerin noch einmal mit absolutem Alkohol aufnehmen, diese Lösung mit Aether (3 Th. Aether auf 2 Th. Alkohol) versetzen, die vom entstandenen Niederschlag getrennte Flüssigkeit eindampfen und das nun restirende Glycerin trocknen und wägen.

6. Stierlin†) dampft das Bier ohne Zusatz auf $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$ seines Volums ein, extrahirt mit heissem absolutem Alkohol und verwendet diesen Auszug weiter zur Bestimmung von Zucker, den nichtflüchtigen Säuren, Bitterstoffen, Alkaloiden und Glycerin. Zu des letzteren Isolirung wird eine bestimmte Menge des alkoholischen Extracts auf dem Wasserbad unter Wasserezusatz vom Alkohol befreit und mit gelöschtem Kalk (und zwar im Ueberschuss oder gerade soviel, dass eben alkalische Reaction eintritt) eingedampft; der Rückstand wird mit einem Gemisch von »starkem« Alkohol und Aether (2:3) in der Kälte ausgezogen. »Anstatt dieses Gemisches kann man auch ein solches aus gleichen Gewichtstheilen absolutem Alkohol und Chloroform nehmen. Die Auszüge werden filtrirt, bei gelinder Temperatur in einem tarirten Becherglas eingedampft, zuletzt unter der Luftpumpe über Schwefelsäure vollständig ausgetrocknet und definitiv gewogen, wenn sich keine Gewichtsabnahme mehr zeigt.«

*) Taschenbuch der Nahrungs- und Genussmittel-Lehre, Nördlingen bei Beck 1878, p. 22 und 164.

**) Die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel etc. Berlin bei Springer 1880, II. Theil, p. 428.

***) Diese Zeitschr. 17, 442.

†) Das Bier etc. Bern bei E. Magron 1879, p. 92 ff.

7. Nach Raynaud's*) Aussage bekommt man bei reinen Weinen nach allen (?) gebräuchlichen Methoden nahezu richtige Zahlen; bei Weinen von anormaler Zusammensetzung, z. B. gegypsten, fallen die Glycerinbestimmungen zu hoch aus, denn aus dem in beträchtlicher Menge vorhandenen Kaliumsulfat entsteht beim Eindampfen mit Kalk (resp. Baryt oder Bleioxydhydrat) Kalihydrat, dieses wird von Alkohol-Aether bei Gegenwart von Glycerin gelöst und bewirkt seinerseits wieder die Auflösung anderer, sonst in Alkohol-Aether unlöslicher Extractivstoffe. Die Resultate können so um 40—50 % zu hoch ausfallen.

Um für alle Fälle ein Alkalischwerden der alkoholisch-ätherischen Lösung zu verhindern, versetzt Raynaud die zu untersuchende, auf $\frac{1}{5}$ eingeeengte Flüssigkeit mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Alkohol, filtrirt von den ausgefällten Alkalien ab und verdampft das Filtrat nach schwacher Uebersättigung mit Barythydrat und nach Zugabe von Quarzsand, behufs Zertheilung der Masse, im Vacuum zur Trockne. Der Rückstand wird mit wasserfreiem Alkohol-Aether (gleiche Volumina) ausgezogen. Auf 250 cc Wein sind mindestens 300 cc dieser Mischung nöthig. Dann werden Aether und Alkohol verdampft und die noch vorhandenen Spuren Wassers während 24 stündigen Stehenlassens im Vacuum über wasserfreier Phosphorsäure entfernt. Um sicher zu gehen, dass nur Glycerin, nicht aber etwaige Unreinigkeiten organischer oder anorganischer Natur, welche mitunter das Glycerin noch begleiten, in Rechnung gebracht werden, bringt man das Glycerin im Schiffchen in eine Röhre, welche evacuirt und im Oelbad auf 180° erhitzt wird; das Glycerin verdampft in den kalt gehaltenen Theil der Röhre, die Unreinigkeiten sollen zurückbleiben und können gewogen werden.

8. Griessmayer's**) schon ziemlich von den bisher genannten abweichendes Verfahren erlaubt die Bestimmung von Hopfenharz und Glycerin in ein und derselben Portion.

Man verfährt nach dieser Methode folgendermaassen: Man dampft 300 cc Bier langsam auf $\frac{1}{3}$ Volum ein, bringt diesen Rest in einen Halbliterkolben und 200 cc Petroleumäther dazu, schüttelt, lässt 3 Stunden absitzen und trennt die beiden Schichten nach abermals 3 bis 4 stün-

*) Bull. Soc. Chim. **33**, 259; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 1370.

) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **11, 292; diese Zeitschr. **17**, 380; König, die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel II., p. 428.

digem Stehenlassen im Scheidetrichter. Die untere Schicht wird auf gleiche Weise ein zweites Mal mit Petroleumäther behandelt. Letzterer enthält die Hopfenbestandtheile, welche getrocknet und gewogen werden können. Hierauf wird das Bier mit Baryhydrat oder Barytalkoholat alkalisch gemacht und zweimal, wie zuvor mit Petroleumäther, so jetzt mit dem doppelten Volum wasserfreien Alkohol-Aethers (2:3) behandelt. Die abgehobenen ätherischen Flüssigkeiten werden auf dem Wasserbad im Kölbchen von Aether, hierauf in einer tarirten Schale sehr langsam von Alkohol befreit. Das zurückbleibende Glycerin trocknet man vollends im Vacuum über Schwefelsäure.

9. Lallieu*) ist der einzige, der das Glycerin nicht in Substanz wägt, sondern maassanalytisch bestimmt. Er dampft das Bier bis zur »mittleren Consistenz der Melasse« ein, behandelt den Syrup bei höherer Temperatur mit concentrirter Schwefelsäure, wobei die Masse verkohlt, verdünnt dann mit Wasser, filtrirt von der Kohle ab und titrirt das Filtrat mit Chamäleon. Je mehr Glycerin das Bier enthält, um so grösser ist der Verbrauch an Chamäleon.

Zur Beleuchtung der Bestimmungsmethoden von Griessmayer und Lallieu benutzen wir am besten die Angaben Liebermann's**): Griessmayer hat eine Anzahl Biere (ohne und mit bekanntem Glycerinzusatz) untersucht und gefunden:

I. Reihe.				II. Reihe.			
	a.	b.	(b—a.)		a.	b.	(b—a.)
	Wirklicher Procentgehalt	Gefundener Procentgehalt	Differenz		Wirklicher Procentgehalt	Gefundener Procentgehalt	Differenz
Patzenh. Lagerbier	—	0,032	—	Patzenh. Lagerbier	—	0,064	—
„ Exportbier	—	0,042	—		3,55	2,63	—0,92
	0,555	0,415	—0,14		1,23	0,821	—0,409
	0,639	0,403	—0,24		2,55	1,657	—0,893
	2,138	0,809	—1,33		0,63	0,384	—0,246
	1,141	0,800	—0,34				

*) Siehe Liebermann: Ueber die Methoden von Griessmayer und von Lallieu zur Bestimmung von Glycerin im Bier. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses 1880 p. 143 u. 1879 Sitzungsber. p. 2 u. 152.

**) l. c.

Der Gehalt der reinen Biere an Glycerin ist, wie man sieht, schon unwahrscheinlich klein, die Ungenauigkeit der Methode in ihrer jetzigen Form wird aber vollends ersichtlich, wenn man die zwei Columnen a und b mit einander vergleicht. »Vielleicht«, sagt Liebermann, »lässt sich der stets ein minus ergebende Fehler durch sorgfältigere Beendigung der einzelnen Operationen (Ausschütteln etc.) vermeiden.«

Ueber Lallieu's Verfahren äussert sich Liebermann in folgender Weise: Das Glycerin gelangt nicht direct zur Anschauung und seine Menge wird aus einer Reaction geschlossen, die eine sehr grosse Anzahl anderer auch zur Verfälschung des Bieres anwendbarer Substanzen, wie Melasse u. a., gleichfalls zeigen müssen. Es fehlt ferner der Nachweis, dass und warum in dem so tiefgehenden, kohlige und andere ganz unbekannte Producte erzeugenden Process alle Bierextracte gleich stark reducirende Flüssigkeiten liefern sollten.

Im Laboratorium Liebermann's hat Hörmann nach diesem Verfahren probeweise gearbeitet und dem Bier zugesetztes Glycerin bis auf 0,3—0,5% (bezogen auf Bier) zurückgefunden. Meiner Ansicht nach ist ein Verfahren mit so weiten Fehlergrenzen nicht einmal für vorläufige Prüfung des Bieres auf einen Glycerinzusatz anzuwenden.

Zur Beurtheilung der anderen Methoden bringe ich im Folgenden Einiges über die Eigenschaften und das chemische Verhalten des Glycerins und der übrigen wichtigsten Bierbestandtheile. Das theils aus der Literatur, theils in eigenen zahlreichen Versuchen gesammelte Material bildete die Grundlage zur Aufstellung einer Methode, welche genügend genaue Zahlen zu liefern vermag und zum Schluss des Näheren auseinanderzusetzen soll.

»Glycerin ist beim Kochen mit Wasser etwas überdestillirbar. Chevreul.«*)

Bei der Destillation des Bieres behufs Bestimmung des Alkohols ($\frac{2}{3}$ des Ganzen abdestillirt) konnte ich ganz geringe Spuren Glycerin im Destillat nachweisen.***) Es möchte also nicht zweckmässig sein, zur Glycerinbestimmung die Destillations-Rückstände von den Alkoholbestimmungen zu verwenden, denn die Menge mit den Wasserdämpfen übergelenden Glycerins ist zwar bei reinen Bieren eine sehr geringe,

*) Gmelin, Handbuch der org. Chemie, 4. Aufl. 2, p. 175.

**) Dem Bier war, um Ueberschäumen zu verhindern, etwas Tannin zugesetzt worden.

bei Falsificaten könnte aber der Verlust an Glycerin ein merklicher werden.

»Möglichst entwässertes Glycerin mengt sich mit der 8fachen Menge von Platinmohr unter Erhitzung, absorbirt dann an der Luft viel Sauerstoffgas und verwandelt sich in eine syrupartige, salpetersaures Quecksilberoxydul und salpetersaures Silberoxyd reducirende Säure, Döbereiner*), wohl Glycerinsäure Socolloff.**)< Vielleicht entstehen dabei noch andere Säuren, wie Ameisensäure, Kohlensäure, Essigsäure, Oxalsäure etc.

Dass Kohle in ähnlicher Weise dem Glycerin gegenüber als Sauerstoffüberträger auftreten kann, ist meines Wissens bis jetzt noch nicht beobachtet worden. Von Fetten und Oelen ist bekannt***), dass sie auf porösen Körpern vertheilt unter Wärmeentwicklung rasch Sauerstoff aufnehmen (Selbstentzündung von mit Fett durchtränkten Wollenlappen, Kienruss u. dgl.).

Wenn man Bier auf dem Wasserbad oder im Vacuum mit verhältnissmässig nur kleinen Mengen Kalk trocknet, so erhält man eine schwer zu pulvernde Masse, es wird also mit Vortheil vor dem vollständigen Eintrocknen eine Substanz zugegeben, welche ein späteres Zerkleinern des harten Rückstandes erleichtert. Anfänglich verwendete ich bei meinen Versuchen Sand zu diesem Zweck, später Thierkohle, welche mit dem Bierrückstand eine sehr leicht zerreibliche Masse bildet, allein niemals bekam ich aus den mit Thierkohle eingetrockneten Bieren Zahlen, welche — auch nach Beseitigung der übrigen noch zu besprechenden Fehlerquellen — den dem Bier künstlich zugesetzten Glycerinmengen entsprachen. Der Gedanke lag nahe, es möchte das Glycerin, sobald es wasserfrei, in Berührung mit der Kohle eine Veränderung, eine Oxydation zu Säuren, erleiden, welche mit dem anwesenden Kalk in Alkohol unlösliche Kalksalze bildeten. Die folgenden Versuche bestätigten die Vermuthung.

Es wurden gleiche Mengen einer wässerigen Lösung von reinem Glycerin auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft a) mit Kalk und Kohle, b) mit Kalk allein, c) mit Kohle allein; sodann wurden die Rückstände mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Flüssigkeiten

*) Gmelin, Handb. 2, p. 175.

**) Gmelin, Handb. Suppl. 1, p. 688.

***) Gmelin, Handb. 1, p. 206.

filtrirt, mit Wasser stark verdünnt und mit Chamäleon titirt. Während b) und c) von diesem wenige Tropfen bis zu einige Zeit bleibender Rothfärbung nöthig hatten*), wurden für a) mehrere Cubikcentimeter verbraucht. Ein zweiter mit etwas andern Mengenverhältnissen ausgeführter Versuch führte zu demselben Resultat.

Holzkohle wirkte in ähnlicher, wenn auch nicht so stark ausgesprochener Weise wie Thierkohle.

Diese Oxydation des Glycerins bei Gegenwart von Kalk und Kohle vollzieht sich aber nicht nur in der Wärme beim Trocknen auf dem Wasserbad, sie findet schon bei gewöhnlicher Temperatur bei längerem Trocknen der Mischung über Schwefelsäure statt. Lässt man wässriges mit Kalk und Kohle zusammengeriebenes Glycerin mehrere Tage im Vacuum über Schwefelsäure stehen, bis die Masse ganz trocken, so kann man nach der Behandlung derselben mit Salzsäure im Filtrat mittelst Chamäleons eine ganz beträchtliche Menge reducirender Stoffe nachweisen.

Zur Vertheilung des Bierextracts behufs leichteren Trocknens und späterer vollständigerer Extraction dürfen also unter keinen Umständen Stoffe wie Kohle verwendet werden, welche eine Zersetzung des trocknen Glycerins veranlassen. Zweckmässig trocknet man das Bier mit Sand ein oder noch besser mit grobgepulvertem Marmor.

»Glycerin verdampft bemerkbar bei 100—110° Heintz, Berthelot.« **)

Auch Nessler ***) hat bei Gelegenheit einer Untersuchung über Weinextractbestimmung beobachtet, dass Glycerin auf dem Wasserbad verdampft; er fand, dass 1 g Glycerin bei 100° nach 18 Stunden um 0,733 g abgenommen hatte.

Einige meiner Versuche, in dieser Richtung angestellt, mögen hier ihren Platz finden:

5 g getrocknetes reines Glycerin nahmen in einer Schale auf dem Wasserbad 14 Stunden lang (so lange wurde der Versuch fortgesetzt) regelmässig in je 2 Stunden um 0,1 g ab.

11 g Glycerin nahmen, ebenso behandelt, 12 Stunden lang gleichfalls um 0,1 g in je 2 Stunden ab.

*) Glycerin wird in der Kälte nur sehr langsam durch Chamäleon oxydirt.

**) Gmelin, Handbuch, Suppl. 1, p. 687.

***) Landw. Vers.-Stat. 1879, II, p. 284.

Die Verdampfung des Glycerins im Trockenschrank bei 100° bis 110° war schon geringer, es verloren hier 11 g Glycerin in offener Schale in je zwei Stunden nur 0,04 g.

2 g trocknes Glycerin wurden in einem Kölbchen auf dem Wasserbad erwärmt, während ein trockner Luftstrom durch jenes geleitet wurde; die Abnahme betrug je nach der Stärke des Luftstromes 0,02—0,04 g in je 2 Stunden.

Je 2 g trocknes Glycerin wurden in Kölbchen von verschiedener Länge und Weite des Halses, welcher mit einer Papierkappe bedeckt war, im Luftbad einer Temperatur von 100—110° ausgesetzt*); die Abnahme betrug (36 Stunden lang) in je 2 Stunden 1 bis höchstens 2,2 mg; im eng- und langhalsigen Kölbchen war der Verlust natürlich ein geringerer als im kurz- und weithalsigen.

Hierbei konnte stets eine Ansammlung von Glycerintröpfchen an der oberen Wand des Kölbchens resp. im unteren Theil des Halses wahrgenommen werden. Offenbar sättigt sich bei der angegebenen Temperatur die der Glycerinoberfläche benachbarte Atmosphäre mit Glycerindampf; wird nun dieser Atmosphäre Gelegenheit geboten, sich oft zu erneuern, so ist ein stärkeres Verdampfen bemerkbar, als wenn man darauf bedacht ist, eine Luftströmung über dem warmem Glycerin hinweg so viel wie möglich zu verhindern.

Wasserhaltiges Glycerin gibt im Kölbchen bei 100—110° ziemlich rasch sein Wasser ab und bald zeigt sich die minimale constante Abnahme von 1—1½ mg pro Stunde.

Dass mit dem Wasser bei diesem Trocknen nur höchst geringe Spuren Glycerin entweichen, habe ich in folgendem Versuch endgültig festzustellen versucht:

Es wurde Glycerin bis zur constanten minimalen Abnahme im Kölbchen getrocknet, dann das letztere unter eine Glocke neben Wasser gestellt, so dass das Glycerin Wasser anziehen konnte; endlich wurde wieder bis zur constanten Abnahme getrocknet. Der Verlust war ein sehr geringer und bewegte sich pro Stunde Trocknens innerhalb der oben angegebenen engen Grenzen.

Das Glycerin lässt sich im Kölbchen bei 100—110° vollständig

*) Thermometergefäß in Höhe der unteren Bauchhälfte des Kölbchens; Temperaturdifferenz im Luftbad zwischen Boden und Halsöffnung des Kölbchens 6—7° C.

trocknen, es ist nämlich, wenn man so getrocknetes Glycerin noch über Schwefelsäure im Vacuum stehen lässt, keine Gewichtsabnahme mehr zu constatiren. (Ueber das Trocknen des Glycerins im Vacuum siehe unten.)

Hat man Glycerin in einer alkoholisch-ätherischen Lösung, so entweichen beim langsamen Abdampfen des Alkohol-Aethers auf dem Wasserbad nur höchst geringe Spuren Glycerin:

0,7310 *g* getrocknetes Glycerin wurden im Kölbchen mit 20 *cc* Alkohol und 30 *cc* Aether*) versetzt, darauf wurde das Kölbchen auf dem Wasserbad in schräger Stellung erst schwach, später stark erwärmt, bis kein Alkohol mehr entwich, hierauf der Rückstand vollends im leicht bedeckten Kölbchen 4 Stunden lang bei 100—110° getrocknet. Zurückgeblieben: 0,7275 *g* Glycerin.

»Nach dem Trocknen nimmt das Glycerin im luftleeren Raum immer noch ab und zwar verlieren ca. 3 *g* im Sommer in 24 Stunden 12 bis 14 *mg*«, Pasteur.**)

Mit dieser Angabe stimmen meine Versuchsergebnisse nicht überein. Nachdem erst mit kleinen Portionen Glycerin angestellte Versuche es als sehr wahrscheinlich erscheinen liessen, dass Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur nicht verdampft, wurde noch mit einer grösseren Menge experimentirt:

6,5945 *g* wasserhaltiges reinstes Glycerin wurden zur Entfernung der Hauptmasse des Wassers in einer Schale zuerst 4 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt (Gewicht: 6,4835 *g*), dann bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure im stark luftverdünnten Raum stehen gelassen. Nach 15 Tagen blieb das Gewicht constant = 6,4225 *g* (4 Tage lang). Darnach zog dieses Glycerin, an feuchte Luft gebracht, Wasser an (Gewicht: 6,4345 *g*). In 5 Tagen war im Vacuum wieder das constant bleibende Gewicht: 6,4225 *g* erzielt. Endlich wurde noch eine grössere Menge Wasser zugegeben (Gewicht: 7,4225 *g*) und das Glycerin wiederum im Vacuum getrocknet. Nach 20 Tagen bekam ich wieder das alte constant bleibende Gewicht.

Also: Glycerin verdampft nicht bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum, doch lässt sich, wenn man das Glycerin aus dem Bierrückstand mit Alkohol-Aether ausgezogen und diesen auf dem Wasser-

*) Beide waren erst auf Abwesenheit von nichtflüchtigen Bestandtheilen geprüft.

**) Die Alkoholgährung etc.

bad abgeraucht hat, das endgültige Trocknen ohne nennenswerthen Verlust im Trockenschrank bei $100-110^{\circ}$ ausführen und damit das zeitraubende Trocknen im Vacuum umgehen.

Bezüglich des Abdampfens des Biers für die Glycerinbestimmung liegen zwei Vorschriften vor; nach der einen wird der Extract vollständig auf dem Wasserbad getrocknet, nach der andern sollen die letzten Cubikcentimeter Wasser im Vacuum entfernt werden.

Bei meinen ersten Versuchen dampfte ich die Biere auf dem Wasserbad mit überschüssigem Kalk vollständig zur Trockne ein, als aber die Extraction mit absolutem Alkohol resp. absolutem Alkohol und Aether stets zu wenig Glycerin lieferte, z. B.:

I. (Bier = 100.)

	Zugesetzte Glycerin- menge	Gefundene Gesamt- Glycerin- menge
Bayrisch Bier (Arnheim „De Kroon“)	—	0,105
„ „ „ „	0,532	0,412

so ging ich, in der Meinung, diese Verluste entstünden durch Verdampfung, dazu über, das Bier erst mit Kalk auf dem Wasserbad einzuengen, sodann mit zugegebenem Sand oder Marmor im Vacuum vollends zu trocknen. Ich lasse hier die Resultate von drei Versuchen folgen. Es wurden in je 4 tarirten Schalen jedesmal 50 cc Bier (event. nach Zugabe einer abgemessenen Menge Glycerinlösung von bekanntem Gehalt) auf ca. $\frac{1}{3}$ des Volums eingedampft, dann 3 g Kalkhydrat zugegeben und die Masse eingengt bis auf 5—10 cc. Hierauf wurde der rückständige Syrup mit 5—10 g Sand gemischt und im luftverdünnten Raum zur Trockne gebracht. Schliesslich wurde die Schale nach mehr oder minder langem Verweilen im Vacuum gewogen, die Masse pulverisirt und ein aliquoter Theil in dem später zu beschreibenden Extractionsapparat mit absolutem Alkohol extrahirt und der Extract mit Aether von gelösten Unreinigkeiten befreit:

II. (Bier = 100.)

III. (Bier = 100.)

	Dauer des Verweilens im Vacuum. Tage	Zugesetzte Glycerinmenge	Gefundene Gesamt- Glycerinmenge		Dauer des Verweilens im Vacuum. Tage	Zugesetzte Glycerinmenge	Gefundene Gesamt- Glycerinmenge
Wagening'sch Bier	5	—	0,116	Wagening'sch Bockbier . .	4	—	0,129
dto.	4	0,532	0,517	dto.	3	0,532	0,638
dto.	6	—	0,115	dto.	6	—	0,083
dto.	8	0,532	0,448	dto.	7	0,532	0,191

IV. (Bier = 100.)

	Dauer des Verweilens im Vacuum. Tage	Zugesetzte Glycerinmenge	Gefundene Gesamt- Glycerinmenge
Wagening'sch Bier .	4	—	0,141
dto.	3	0,532	0,652
dto.	6	—	0,115
dto.	9	0,532	0,408

Diese Resultate zeigen, dass stets, auch nach dem Trocknen im Vacuum, zu wenig Glycerin zurückgewonnen wird und zwar um so weniger, je länger der Bierrückstand im Vacuum gestanden hatte und beweisen ferner, dass das Glycerin erst, wenn die Masse nahezu trocken ist, zu »verschwinden« beginnt. Solchen Verlust kann man aber nicht nur bei Bieren beobachten, die man über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum eingetrocknet hat; lässt man den mit Kalk und Sand versetzten syrupösen Bierrückstand bei gewöhnlichem Luftdruck über Schwefelsäure stehen, bis die Masse klingend hart ist, so lässt sich auch hieraus mit absolutem Alkohol nicht mehr eine der zugesetzten entsprechende Menge Glycerin extrahiren; zum Beweis diene folgender Versuch:

V. (Bier = 100.)

	Dauer des Verweilens über Schwefelsäure Tage	Zugesetzte Glycerinmenge	Gefundene Gesamt-Glycerinmenge
Wagening'sch Bockbier	3	—	0,176
dto.	10	1,195	0,942

Aus diesen Versuchen geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass das Glycerin, da eine Verflüchtigung desselben bei gewöhnlicher Temperatur selbst im Vacuum nicht stattfindet, wenigstens theilweise sich dergestalt mit einem der im Bier schon vorhandenen oder nachträglich zugesetzten Stoffe verbindet, dass eine vollständige Extraction mit absolutem Alkohol (sogar warmem) unmöglich wird.

Ueber Verbindungen des Glycerins mit den alkalischen Erden finden sich schon in Gmelin's Handbuch der org. Chemie*) folgende kurze Notizen:

»Glycerin liefert mit Baryt, Strontian oder Kalk eine in Wasser, schwierig in Weingeist lösliche, nicht durch Kohlensäure fällbare Verbindung, Chevreul« und

»Wässriges Glycerin, welches 1—10 % Glycerin hält, nimmt Kalk auf, die Lösung scheidet beim Erhitzen einen Niederschlag ab, welcher beim Erkalten wieder verschwindet, Berthelot.«

In allerneuester Zeit hat aber Destrem**) eine eingehendere Untersuchung über die Verbindung einiger Alkohole mit Baryt und Kalk publicirt und sagt bezüglich des Verhaltens des Glycerins zu diesen Basen: Kalk oder Baryt mit trockenem Glycerin zusammengerieben löst sich beim Erwärmen auf 50° und es entweichen Wasserdämpfe, schliesslich erhärtet die Masse unter beträchtlicher Wärmeentwicklung.

Vielleicht also war der überschüssige Kalk, indem er sich mit dem Glycerin sowohl beim vollständigen Eindampfen des Biers auf dem Wasserbad als beim Trocknen über Schwefelsäure bei gewöhnlichem oder vermindertem Luftdruck zu einem durch absoluten Alkohol unzersetzbaren Kalk-Alkoholat verband, die Schuld an dem Verluste. Diese

*) 4. Aufl. 2, 177 und Suppl. 1, 692.

**) Compt. rend. 90, 1214; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 13, 1355.

Alkoholat-Bildung musste dann aber jedenfalls schon beim Trocknen, nicht erst beim Behandeln mit absolutem Alkohol resp. Alkohol und Aether stattgefunden haben, wovon mich folgender Versuch überzeugte:

1,1165 g getrocknetes Glycerin wurden im Kölbchen in 20 cc absolutem Alkohol gelöst, diese Lösung mit einer Messerspitze voll getrockneten Kalkhydrats geschüttelt, dann mit 30 cc wasserfreiem Aether versetzt, filtrirt und der Kalk mit Alkohol-Aether ausgewaschen. Im Filtrat fand sich alles Glycerin wieder.

Bei den jetzt angestellten Versuchen wurde ein Ueberschuss an Base möglichst vermieden. Es wurden je 50 cc Bier nach Vertreibung der Kohlensäure mit Barytwasser (resp. Kalkwasser) bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt*) und eingeeengt, die letzten 10 cc Wasser wurden im Vacuum entfernt. Die Extraction geschah, wie früher, mit absolutem Alkohol; der alkoholische Extract wurde auch diesmal mit Aether versetzt. Die Resultate waren folgende:

VI. (Bier = 100.)

VII. (Bier = 100.)

	Dauer des Verweilens im Vacuum. Tage	Zugesetzte Glycerinmenge	Gefundene Gesamt-Glycerinmenge		Dauer des Verweilens im Vacuum. Tage	Zugesetzte Glycerinmenge	Gefundene Gesamt-Glycerinmenge
Wagening'sch Bockbier . .	5	—	0,148	Wagening'sch Bockbier . .	5	—	0,190
dto.	6	1,195	1,235	dto.	6	0,944	1,063
				dto.	11	—	0,137
				dto.	12	0,944	1,046

VIII. (Bier = 100.)

IX. (Bier = 100.)

	Dauer des Verweilens im Vacuum. Tage	Zugesetzte Glycerinmenge	Gefundene Gesamt-Glycerinmenge		Dauer des Verweilens im Vacuum. Tage	Zugesetzte Glycerinmenge	Gefundene Gesamt-Glycerinmenge
Wagening'sch Bier	11	—	0,176	Rhenen'sch Bier	10	—	0,256
dto.	12	—	0,140	dto.	11	0,472	0,701
				dto.	12	—	0,253

*) Es bedarf kaum der Erwähnung, dass die verschiedenen Bierportionen jeder einzelnen Versuchsreihe mit ganz genau gleichen Mengen Kalk- bezw. Barytwasser versetzt wurden.

X. (Bier = 100.)

	Dauer des Verweilens im Vacuum. Tage	Zugesetzte Glycerinmenge	Gefundene Gesamt- Glycerinmenge
Wagening'sch Bockbier	11	—	0,247
dto.	12	—	0,249

Im Anschluss hieran sei sogleich noch eines weiteren, ähnlichen Versuches Erwähnung gethan: In zwei Schalen wurden je 50 cc Bier schwach alkalisch gemacht, eingedampft und getrocknet, wie bei den letzten Versuchen. Als Extractionsflüssigkeit wurde dagegen das eine Mal α) absoluter Alkohol, das andere Mal β) Alkohol von 98,5 % verwendet. Für den Glyceringehalt ergaben sich folgende Zahlen:

XI. (Bier = 100.)

	Dauer des Verweilens im Vacuum. Tage	Zugesetzte Glycerinmenge	Gefundene Gesamt- Glycerinmenge
α) Wagening'sch Bockbier	13	—	0,093
β) " "	14	—	0,156

Vergleicht man die Resultate von II bis V mit denen von VI bis X, so sieht man, dass ein Ueberschuss von Kalk resp. Baryt im Bierrückstand die Glycerinausbeute wesentlich beeinträchtigt. Ja selbst ein sehr kleiner Kalküberschuss ist schon im Stande, die früher beobachtete Erscheinung, natürlich in schwächerem Maasse, hervorzurufen, dass nämlich mit längerem Verweilen des Bierrückstands über Schwefelsäure die Glycerinausbeute sinkt (s. Versuch VII und VIII). Da, wo der Neutralisationspunkt nicht oder nahezu nicht überschritten wurde, trat diese Erscheinung nicht auf, weil eben eine Base fehlte, die das Glycerin binden konnte (s. Versuch X).

Das Resultat von Versuch XI macht es wahrscheinlich, dass schon ein kleiner Wassergehalt des zur Extraction verwendeten Alkohols

eine vollständige Gewinnung des vorhandenen Glycerins ermöglichen werde.

Ueberall bei den letzten Versuchen (VI bis XI) konnte in dem (wasserlöslichen) Niederschlag, welchen zum alkoholischen Extract gesetzter Aether erzeugte, neben einem Theil der Aschenbestandtheile des Biers Zucker mittelst alkalischer Kupferlösung nachgewiesen werden. Es muss demnach, ehe noch aller Zucker an Kalk gebunden war, schon ein Theil der Base zum Glycerin getreten sein.

Ist man also im Stande, die Säuren im Bier genau zu neutralisiren, was bei starkgefärbten Bieren immerhin seine Schwierigkeiten haben möchte, und bewerkstelligt man ferner die vollständige Trocknung des Abdampfungsrückstands nicht auf dem Wasserbad, sondern über Schwefelsäure — denn aus neutraler Flüssigkeit entweicht Glycerin beim Erwärmen — so ist es möglich, mit absolutem Alkohol das Glycerin vollständig zu extrahiren. Zu erwähnen bleibt freilich noch, dass das so gewonnene Glycerin nicht besonders rein ist, sondern, wenn auch wenig Mineralbestandtheile, doch eine ziemliche Menge harzartiger Stoffe enthält, welche durch ein abermaliges Behandeln mit absolutem Alkohol und Aether theilweise abgeschieden werden können.

Soweit war ich mit meinen Versuchen gekommen und es handelte sich nun darum, festzustellen, ob die oben erwähnte Kalk-Glycerin-Verbindung sich vielleicht durch wasserhaltigen Alkohol vollständig zersetzen liesse, da erschien Grete's interessante Mittheilung: »Ueber die Extractbestimmung im Wein«. *) Grete sagt da: »Der Grund für die abweichenden Resultate bei der Extractbestimmung liegt hauptsächlich in der Flüchtigkeit des Glycerins bei 100°, die zwar schon seit lange bekannt, aber von den verschiedenen Methoden mehr oder weniger vernachlässigt wird«. Der Beweis, dass Glycerin beim Trocknen in einer Schale bei 110° sich nicht verflüchtigt, sobald man, wie Grete vorschlägt, dem Wein vor dem Eindampfen überschüssiges Barytwasser zusetzt, ist zwar nicht erbracht, es sei denn durch die Notiz, der Weinextract zeige sehr rasch constantes Gewicht; doch ist noch eine specielle experimentelle Beweisführung in Aussicht gestellt.

Um zu erfahren, ob grössere Quantitäten Glycerin, wie es z. B. in 50 cc verfälschten Bieres in einer Menge von 0,5—1 g vorkommen kann, in wässriger Lösung mit einem Ueberschuss von Kalk versetzt

*) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin **13**, 1171.

auf dem Wasserbad sich nicht doch theilweise verflüchtigt, habe ich zwei Versuche mit reinem Glycerin angestellt:

a) Es wurden 0,5 g trocknes Glycerin in Wasser gelöst, die Lösung mit 3 g Kalk zur Trockne verdampft, der Rückstand noch zweimal mit Wasser aufgenommen und wieder getrocknet und endlich das in der Schale noch restirende Glycerin bestimmt. Zurückgefunden: 0,47 g, also verloren 6 % des angewandten Glycerins.

b) 1,0 g trocknes Glycerin wurde mit 6 g Kalk ebenfalls dreimal auf dem Wasserbad eingedampft und darauf scharf und lang getrocknet. Zurückgefunden: 0,9 g Glycerin, somit selbst bei langem Erwärmen auf 100° durch Verdampfung nur 10 % des ursprünglich vorhandenen Glycerins verloren.

Dies sind aber Verluste, wie sie natürlich beim einfachen Eintrocknen des Bieres mit Kalk niemals auftreten.

Die nun noch zu erwähnenden Versuche mit Bier mussten Gewissheit darüber verschaffen, ob und wie sich der gebildete Glycerin-Kalk vollständig zersetzen, wie sich das Glycerin aus den Bierrückständen am besten extrahiren lässt.

Anfänglich wurden die mit überschüssigem Kalk und Marmor auf dem Wasserbad eingetrockneten Bierextracte mit kaltem Alkohol (88½ % Richter) resp. einer kalten Mischung von solchem Alkohol und Aether ausgelaugt; es wollte aber nie gelingen eine dem Bier zugesetzte Glycerinmenge wieder vollständig zurück zu bekommen. Es gelang dagegen vollkommen, als der feingepulverte Bierrückstand im Extractionsapparat heiss mit Alkohol von 88½ % (R) ausgezogen wurde. (Auch hier wurde im alkoholischen Extract das Nichtglycerin, so gut als möglich, mit Aether entfernt). Die so ausgeführten Glycerinbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

(Bier = 100.)

	Zugesetzte Glycerin- menge.	Gefundene Gesamt- Glycerin- menge.	Differenz zwischen vorhan- dener und gefun- dener Gesamt- Glycerinmenge.
XII. α) Wagening'sch Bockbier	—	0,253 / Mittel	—
β) " "	—	0,256 / 0,255	—
γ) " "	0,944	1,245	+ 0,046
δ) " "	0,944	1,235	+ 0,036

(Bier = 100.)

	Zugesetzte Glycerin- menge.	Gefundene Gesamt- Glycerin- menge.	Differenz zwischen vorhan- dener und gefun- dener Gesamt- Glycerinmenge.
XIII. <i>a</i>) Wagening'sch Bockbier	—	0,246 / Mittel	—
<i>β</i>) " "	—	0,247 / 0,247	—
<i>γ</i>) " "	0,944	1,226	+ 0,035
XIV. <i>a</i>) Bayr. Bier (Arnheim, „De Kroon“)	—	0,297 / Mittel	—
<i>β</i>) " "	—	0,299 / 0,298	—
<i>γ</i>) " "	1,252	1,559	+ 0,009

Man sieht, die früher stets beobachteten Verluste zeigen sich hier nicht mehr und es ist auf diese Weise möglich, bei einem künstlichen Zusatz von $1-1\frac{1}{4}\%$ Glycerin zum Bier das Gesamt-Glycerin bis auf mindestens 0,05 % genau zu bestimmen; die Methode wird natürlich auch grössere Zusätze mit fast gleicher Genauigkeit erkennen lassen, doch möchten die künstlichen Zusätze die genannten Procentzahlen wohl selten übersteigen. Die doppelt ausgeführten Glycerinbestimmungen in den reinen Bieren lieferten beinahe übereinstimmende Zahlen. Dass bei den Bieren mit künstlich erhöhtem Glyceringehalt etwas höhere Zahlen für das Glycerin gefunden wurden, als eigentlich erwartet werden konnte, darf nicht Wunder nehmen, wenn man bedenkt, dass mit steigendem Glyceringehalt im alkoholischen Extract höchst wahrscheinlich dessen Lösungsvermögen für Unreinigkeiten anorganischer und organischer Natur wächst. Dass wenigstens der Aschengehalt im Glycerin, wenn auch nicht viel, so doch etwas steigt mit zunehmendem Gehalt des Biers an Glycerin wurde an den Glycerinen von Versuch XIV nachgewiesen: Glycerin *α*) und *β*) enthielten 0,034 %, *γ*) 0,041 % Asche (bezogen auf Bier).

Nach dem bisher Gesagten bleibt nicht mehr viel für oder wider die im Eingang erwähnten Glycerinbestimmungs-Methoden zu sagen übrig. Pasteur, Reichardt (nach den Angaben Dietzsch's), ferner König, Stierlin und Raynaud schreiben vor, das Glycerin in

der Kälte aus den Abdampfungsrückständen zu extrahiren. Es mag diese Vorschrift beim Wein, wo ein ganz anderes Verhältniss zwischen Extract- und Glyceringehalt besteht als beim Bier, oder auch beim Bier, nachdem zuerst der grösste Theil der Extractivstoffe ausgeschieden ist (Pasteur, Stierlin), probat sein; der ganze Rückstand von mit Kalk eingedampftem Bier möchte sich kalt mit Weingeist nicht vollständig von Glycerin befreien lassen.

Diesem Uebelstand hat Reichardt abgeholfen; er laugt das Glycerin mit kochendem 90procentigem Alkohol aus.

Da solche alkoholische Extracte aber beim Wein noch eine ansehnliche Menge Unreinigkeiten enthalten, welche sich zum Theil mit Aether ausfällen lassen, so wägen Neubauer und Borgmann*) das Glycerin nach Behandlung mit Alkohol und Aether.

Auch aus Bier erhält man bei Auslaugung mit kochendem Alkohol keine direct zum Eindampfen verwendbaren Extracte; es sind dieselben heiss meist hellgelb und klar, trüben sich aber beim Erkalten und setzt man Aether hinzu (3 Vol.-Th. Aether auf 2 Vol.-Th. Alkohol), so entsteht ein theils flockiger, theils krystallinischer Niederschlag. Einmal (bei Versuch XIII, β) wurde die Fällung gewogen, sie betrug — bezogen auf das Bier — 0,164 % und bestand aus 0,104 % Aschenbestandtheilen und 0,060 % organischer Substanz. Zucker war da, wo Kalk im Ueberschuss zum Bier gesetzt worden war, nie nachzuweisen.

Absoluten Alkohol als Extractionsflüssigkeit zu verwenden, geht nur an, wenn man das Bier vor dem Trocknen mit Kalk (resp. Baryt) nicht übersättigt; wird mit überschüssigem Kalk eingedampft, so ist es unmöglich, mit wasserfreiem Alkohol das Glycerin vollständig zu extrahiren und so lässt sich erklären, dass z. B. Wittstein**) schreibt: »Der Einwand, dass das Bier als Product geistiger Gährung schon an sich Glycerin enthalten müsse, ist zwar richtig, aber dasselbe reducirt sich darin auf kaum mehr als Spuren. Ein eigens zu diesem Zweck mit reinem Bier angestellter Versuch lieferte nämlich auf 100 cc: 0,0156 g. Allerdings hat Professor E. Reichardt jüngst in drei Bieren 0,27 %, also siebzehnmal mehr, Glycerin gefunden; ich kann mich aber hier des Gedankens nicht entschlagen, dass diese drei Biere absichtlich mit Glycerin versetzt worden waren.«

*) Diese Zeitschr. 17, 443 ff.

**) Taschenbuch der Nahrungs- und Genussmittel-Lehre p. 23.

Das Eintrocknen des Bieres im Vacuum, eine Operation, welche die Glycerinbestimmung ausserordentlich verlangsamt, kann umgangen werden, wenn man genügend Kalk zusetzt; man darf so das Bier, ohne Verlust befürchten zu müssen, vollständig auf dem Wasserbad zur Trockne verdampfen, die Extraction muss aber dann mit wasserhaltigem Alkohol geschehen.

Ein Ueberschuss von Kalk ist nicht schädlich, denn das aus den Alkaliphosphaten etc. durch Kalk freigemachte Alkali geht zwar in den alkoholischen und zum Theil auch in den alkoholisch-ätherischen Extract, es kann aber der Fehler durch eine Aschenbestimmung im Bierglycerin eliminiert werden. Der von Raynaud erwähnte Uebelstand, dass die Aetzalkalien lösend wirken auf sonst in Alkohol-Aether unlösliche organische Substanzen, kann gross werden, wenn die extrahirten Stoffe, also mit ihnen die entstandenen Aetzalkalien, so lange mit dem Rückstand in Berührung bleiben, bis endlich abfiltrirt wird, er möchte aber geringfügig werden, sobald man im Extractionsapparat extrahirt und also nach kurzer Zeit die Alkalien im Kölbchen und nur reinen Alkohol im Extractionsraum hat; überdies ist die zur Extraction nöthige Menge Alkohols eine nur sehr kleine.

Neubauer und Borgmann*) haben nach der Reichardt'schen Methode eine Anzahl Control-Bestimmungen von Glycerin in Weinen ausgeführt, deren ursprünglicher, bekannter Glycingehalt durch künstlichen Zusatz auf das Doppelte bis Vierfache gesteigert worden war. Meist wurde das zugesetzte Glycerin wieder nahezu vollständig zurückgewonnen, nur in einigen Fällen fielen die Resultate um 0,1—0,2 % zu niedrig aus.

Die Ursache dieser Verluste könnte sein, dass beim Eindampfen des Weins nicht genügend Kalk zugesetzt wurde, vielleicht auch bietet das Extrahiren und vollständige Auswaschen der Rückstände Schwierigkeiten, welche sich durch Anwendung des Extractionsapparates vermeiden lassen.

Vom Bier sagt Weyl**) wohl mit Recht, dass nach Pasteur's und Reichardt's Methode der Glycingehalt nicht mit Sicherheit zu bestimmen sei, da den grossen Extractmassen in Folge ihrer physischen Beschaffenheit das Glycerin überhaupt nicht vollständig zu entziehen sei.

*) Diese Zeitschr. 17, 449.

**) Jahresber. f. Agriculturchemie 1878, p. 660.

Im Folgenden gebe ich nun die Methode an, welche den gemachten Erfahrungen Rechnung trägt und nach welcher sich das Glycerin, wie ich glaube, mit befriedigender Genauigkeit und in verhältnissmässig kurzer Zeit bestimmen lässt:

50 cc werden auf dem Wasserbad in einer mit Glasstab tarirten Schale erwärmt, sobald die Kohlensäure entwichen, mit ca. 3 g gelöschtem Kalk versetzt, zum Syrup eingedampft und nach Zugabe von ca. 10 g gröbgepulvertem Marmor unter öfterem Umrühren und Zertheilen der sich bildenden Klümpchen vollends getrocknet, bis die Masse klingend hart. Dann wird die Schale wieder gewogen, der Inhalt zum Pulver zerrieben und ein abgewogener aliquoter Theil desselben ($\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$) im Extractionsapparat mit 20 cc Alkohol von 88—90 % (R.) 4 bis 6 Stunden lang extrahirt. Den alkoholischen Extract, ca. 15 cc betragend, versetzt man nach dem Erkalten mit 25 cc wasserfreiem Aether; nach einstündigem Absitzenlassen des entstandenen Niederschlags wird durch ein kleines Filter in ein gewogenes Kölbchen abfiltrirt und Niederschlag und Filter mit wasserfreiem Alkohol-Aether (2:3) ausgewaschen. Das fast farblose Filtrat befreit man im schiefliegenden Kölbchen auf schwach angeheiztem Wasserbad langsam von Aether und Alkohol; zuletzt wird das restirende Glycerin im leicht bedeckten Kölbchen bei 100—110° getrocknet, bis in 2 Stunden eine Gewichtsabnahme von nur noch höchstens 2 mg zu constatiren ist. Die Trocknung dauert für gewöhnlich 2—4, in seltenen Fällen, bei anormalem Glycingehalt der Biere, 4—6 Stunden.

In kritischen Fällen könnte es noch nöthig werden, die Aschenbestimmung im Glycerin auszuführen. Zu diesem Zweck wird das Glycerin mit wenig Wasser behandelt, die Lösung mit den stets in geringer Menge vorhandenen harzartigen, in Wasser unlöslichen Theilchen in eine gewogene Platinschale gespült, getrocknet und verascht.

Den Extractionsapparat, wie er mit Vortheil zur Extraction des Glycerins verwendet wird, habe ich im Verein mit meinem Collegen, Herrn Dr. Wollny, zusammengestellt nach dem Princip des intermittirenden Brunnens. Er ist eine Modification des von Soxhlet*) beschriebenen Szombathy'schen Apparates, welcher für präparative Arbeiten sicher sehr zweckmässig ist, für die gewöhnlichen analytischen aber etwas zu grosse Dimensionen hat und ziemlich theuer ist. Den von uns construirten Apparat kann sich jeder im Glasblasen einiger-

*) Dingler's polyt. Journ. 232, 461; diese Zeitschrift 19, 365.

maassen geübte Chemiker selbst herstellen, es ist (s. Fig. 1) der alte Extractionsapparat von Tollens*), nur mit dem Unterschied, dass die

Fig. 1.

innere Röhre zur Spitze ausgezogen ist und daran angeschmolzen ein schwanenhalsförmig gebogenes Heberöhrchen trägt.**) Die Maasse sind folgende:

Aeussere Röhre	Länge:	Lichtweite:
dicker Theil . .	200—220 mm	22—23 mm
dünner Theil . .	60—80 mm	6—7 mm
Innere Röhre . .	120—130 mm	10—12 mm
Heberöhrchen . .	—	1—1,5 mm

Die Beschickung ist hier genau dieselbe, wie beim Szombathy'schen Apparat; es wird die Substanz in eine cylindrische, unten zugefaltete Hülse von Filtrirpapier eingefüllt und mit etwas Baumwolle bedeckt, nun die Hülse auf ein mehrfach durchlöcherntes Blechsternehen in die engere der zwei Röhren, in welcher zwischen Glas und Hülse ein kleiner Zwischenraum frei bleiben muss, eingelassen und diese dann in die weitere.

Die Vortheile derartiger Apparate gegenüber den früheren wurden von Soxhlet schon genügend in's Licht gestellt.

Dass der Apparat auch für Extraktionen mit Flüssigkeiten von anderem Siedepunkt (z. B. Aether, Chloroform) brauchbar, füge ich noch bei, nur ist bei Beschickung desselben streng darauf zu achten, dass der Zwischenraum zwischen Hülse und Röhre nicht zu klein ausfällt, sonst findet keine regelmässig intermittirende Entleerung des Extractionsraumes statt.

*) Diese Zeitschr. 17, 320.

**) Der Apparat mit 2 Kölbchen, einem konischen für die Extraction und einem gewöhnlichen zur Trocknung und Wägung des Glycerins, ist von Optikus Mollenkopf in Stuttgart zu beziehen.

Der Kork des Kölbchens kann gegen die Dämpfe aus dem Wasserbad in einfacher Weise durch zwei mit Ausschnitten für den Kölbchenhals versehene Blechstücke geschützt werden.

Sollte die Zimmertemperatur eine niedere und die Abkühlung des Apparats von aussen eine starke sein, so umgibt man denselben zweckmässig mit Baumwolle oder einer Hülse von Pappdeckel.

Zum Schluss noch die Resultate der Untersuchung von den hier meist getrunkenen Bieren. (Der Alkohol wurde durch Destillation und Wägung des Destillats im Pyknometer, der Extract durch 3—5 tägliches Stehenlassen von genau gewogenen 2 Cubikcentimetern im Vacuum über Schwefelsäure*) bestimmt):

	Alkohol. Gramm in 100 cc	Extract. Gramm in 100 g	Rohglycerin. Gramm in 100 cc	Asche im Glycerin bez. auf Bier	Aschefreies Glycerin. Gramm in 100 cc
Wagening'sches Bockbier	3,1	6,4	0,247	0,039	0,208
„ „ Bier	3,0	5,2	0,236	0,030	0,206
Rhemen'sches Bier	2,8	3,9	0,273	0,036	0,237
Bayr. Bier (Amsterdam „De Amstel“)	4,4	6,0	0,256	0,036	0,220
Bayr. Bier (Arnheim „De Kroon“)	3,7	4,5	0,298	0,034	0,264

Reichsversuchsstation Wageningen (Holland), im Juli 1880.

Die Bestimmung des Nitroglyceringehaltes im Dynamit.

Von

Walther Hempel.

In der Arbeit von E. Ador und A. Sauer**) ist gezeigt, dass zur exacten Bestimmung des Stickstoffgehaltes im Nitroglycerin beziehungsweise Dynamit von den dazu vorgeschlagenen Methoden lediglich die Elementaranalyse brauchbar ist, da man bei der Verseifung mit Kalilauge, wegen der gleichzeitigen Bildung von Ammoniak und salpetrigsaurem Kali, etwa 4% zu niedrige Werthe, hingegen beim Titriren mit $\frac{1}{10}$ normaler alkoholischer Aetzkalklösung nach C. Beckershin zu hohe Resultate erhält. Die Richtigkeit der letzteren Angabe findet auch in der Arbeit von F. Hess und J. Schwab***) volle Bestätigung. Bei der grossen technischen Wichtigkeit des Nitroglycerins ist es ein Bedürfniss, eine genaue, schnell ausführbare Methode zu haben,

*) Siehe Griessmayer, Jahrb. f. Agriculturchemie 1877, p. 657 und Magnier de la Source, ibid. p. 636.

**) Diese Zeitschr. 17, 153.

***) Diese Zeitschr. 17, 226.