

## Bestimmung des Rohglycerins im Weine mittelst der „Jodidmethode“.

Von

**S. Zeisel und R. Fanto.**

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodenkultur zu Wien.)

Es steht fest, dass die Pasteur'sche Glycerinbestimmungsmethode, welche sich mit den von Neubauer und Borgmann<sup>1)</sup>, sowie von Barth<sup>2)</sup> und Kulisch<sup>3)</sup> angebrachten Abänderungen als »Reichsmethode« in der Weinanalyse eingebürgert hat, vielfach aber auch in anderen Variationen im Gebrauch steht, keineswegs den Anforderungen entspricht, welche man an ein gutes analytisches Verfahren zu stellen berechtigt ist.<sup>4)</sup> Sie schliesst bekanntermaassen beträchtliche Verluste an Glycerin und diesen gegenüber die Gegenwart von relativ grossen Mengen fremder, in Aether-Alkohol löslicher Stoffe in dem zur Wägung gelangenden Producte nicht aus. Dass sich diese entgegengesetzten Fehler immer auch nur annähernd genau compensiren, ist von vorn herein kaum zu erwarten; es wurde unseres Wissens hierfür auch niemals der exacte Nachweis erbracht. Von Kulisch (l. c.) wird ein derartiger Fehlerausgleich entschieden bestritten.

Es ist trotz mannigfacher dahin abzielender Vorschläge<sup>5)</sup> bisher nicht gelungen, bei der Untersuchung von Weinen die Pasteur'sche

1) Diese Zeitschrift **17**, 442.

2) Pharm. Centralhalle **25**, 483; **27**, 244; diese Zeitschrift **24**, 277.

3) Forschungsberichte über Lebensmittel etc. **1**, 289; diese Zeitschrift **35**, 386.

4) Siehe unter Anderen Neubauer und Borgmann, Barth, Kulisch ll. cc.

5) Siehe die bezügliche Litteraturzusammenstellung in Dr. K. Windisch „Die chem. Unters. u. Beurth. des Weines“ S. 80.

Methode durch ein anderes, ein richtigeres Ergebniss verbürgendes und dabei einfaches Verfahren zu ersetzen.

Wie in anderen ähnlichen Fällen musste man sich auch hier damit begnügen, durch Einhaltung einer möglichst gleichen Arbeitsweise wenigstens die Vergleichbarkeit der Bestimmungen zu retten.

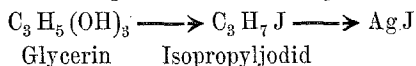
So wurde die modificirte Pasteur'sche Methode trotz ihrer Unzulänglichkeit zum herrschenden, rein conventionellen Verfahren.

Aber auch die Vergleichbarkeit der Bestimmungen von Glycerin in Weinen nach dem officiellen Verfahren dürfte einer strengeren Kritik kaum Stand halten. Ungleicher Gehalt der Weinextracte an Alkalisalzen und an in Aether-Alkohol löslichen Stickstoffverbindungen, die Beschaffenheit der durch Aether im alkoholischen Glycerinauszuge bewirkten Ausscheidung und andere Umstände üben einen veränderlichen Einfluss auf das Endergebniss aus, auch bei möglichst genauer Einhaltung des Reichsverfahrens.

Wir kommen somit einem offenkundig vorhandenen Bedürfnisse der Oenochemie entgegen, indem wir untersuchen, ob an Stelle des bisher üblichen ein neues, wie wir zeigen werden, leistungsfähigeres und gleichzeitig leicht ausführbares Glycerinbestimmungsverfahren gesetzt werden kann.

Ein solches haben wir in der von uns an anderer Stelle<sup>1)</sup> beschriebenen Methode gefunden, die sich in ihrer Grundlage und in der Art der Ausführung an das bekannte und bereits vielfach zur Anwendung gelangte Alkoxybestimmungsverfahren von Zeisel<sup>2)</sup> anschliesst.

Wir bezeichnen diese Methode der Glycerinbestimmung heute als »Jodidverfahren« und verstehen hierunter die quantitative Ermittlung des Glycerins aus der Menge jenes Jodsilbers, das seine Entstehung nachstehender Folge von Umwandlungen verdankt:



Für jene Fachgenossen, denen unsere citirte Arbeit nicht leicht zugänglich sein sollte, schicken wir eine gedrängte Darstellung der Methode voraus, und zwar in der Ausführungsform, die wir ihr bereits (l. c.)

1) Zeitschrift f. d. landw. Versuchswesen in Oesterreich 5, 729.

2) „Monatshefte f. Chem.“ 6, 989; vergl. auch Zeisel im Ber. über den III. internationalen Congress für angewandte Chemie, Wien 1898, Bd. II, S. 63, 64.

im Hinblick auf die bei der Weinanalyse vorhandenen Umstände gegeben haben. Dabei sei vorerst von der Gegenwart störender Substanzen, welche im Weine vorhanden sind, abgesehen.

### Ausführung des Jodidverfahrens bei Abwesenheit störender Stoffe.

5 cc der zu untersuchenden wässerigen Glycerinlösung mit höchstens 5 % Glycerin, die frei sein muss von den weiter unten angeführten störenden Beimengungen, werden unmittelbar nach Zusatz von 15 cc wässriger Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1,9<sup>1)</sup> und eines Splitters von gebranntem Thon in einem hierzu geeigneten Apparate gekocht. Unter diesen Umständen wird Glycerin in Isopropyljodid übergeführt<sup>2)</sup> und zwar, wie unsere Belegzahlen darthun, vollkommen glatt<sup>3)</sup> nach der Gleichung:  $C_3H_5(OH)_3 + 5 HJ = C_3H_7J + 2 J_2 + 3 H_2O$ . Indem wir in das aus Wasser, Jodwasserstoff und Isopropyljodid bestehende Dampfmenge durch Wasser, eventuell Natriumcarbonatlösung, gewaschenes Kohlendioxyd — etwa drei Blasen in der Secunde — eintreten, den Gasstrom sodann durch einen lauwarm gehaltenen Rückflusskühler und ein gleichfalls mässig erwärmtes, mit rothem Phosphor und Wasser beschicktes Waschgefäss streichen lassen, bewirken wir, dass Jodwasserstoffsäure und Jod der Hauptmenge nach condensirt werden und in's Siedekölbchen zurückfliessen, während kleinere Antheile dieser Stoffe von der dünnen Phosphor-Aufschlammung im Waschgefässe vollständig zurückgehalten werden.

Der so gewaschene Gasstrom führt somit Jod ausschliesslich in Form des Propyljodids mit sich. Er wird in 45 cc alkoholischer Silbernitratlösung eingeleitet, in der sich das Isopropyljodid rasch umsetzt. Sicherheitshalber kann das die Silberlösung verlassende Gas noch in eine zweite kleine Vorlage mit 5 cc der erwähnten Silberlösung geleitet werden, die jedoch nur dann mit verarbeitet werden muss, wenn sie nach Beendigung der Operation trüb ist oder auf Zusatz der zehnfachen

---

1) 15 cc wässrige Jodwasserstoffsäure vom sp. G. 1,9 liefern mit 5 cc Wasser eine Säure vom sp. G. 1,7 (in genügender Annäherung).

2) Erlenmeyer, Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 211—234 (1866).

3) Die Beobachtung Erlenmeyers, dass bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Glycerin neben Isopropyljodid auch Propylen auftritt, trifft demnach bei unserem Verfahren — und dies ist von entscheidender Bedeutung — nicht zu.

Menge Wasser eine Trübung zeigt. Heizt man — mittelst eines Glycerin- oder Phosphorsäurebades — so, dass die Jodwasserstoffsäure schwach siedet, so ist das Isopropyljodid bei reinen wässerigen Glycerinlösungen nach 2 Stunden vollkommen übergetrieben.

Der gebildete Niederschlag, eine Doppelverbindung von Jodsilber mit Silbernitrat, wird sammt der darüber stehenden Flüssigkeit in ein Becherglas von 600 cc Inhalt entleert, einschliesslich des Spülwassers mit etwa der zehnfachen Menge Wasser und 5—10 Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt,  $\frac{1}{2}$  Stunde auf einem kochenden Wasserbade stehen gelassen und dann abgekühlt.<sup>1)</sup>

Hierdurch ist das Doppelsalz vollständig in gut filtrirbares Jodsilber übergeführt worden. Dieses haben wir durch ein auf Platingewebe<sup>2)</sup> oder einem Porzellansieb ruhendes Asbestfilter abgesaugt und gewaschen. Durch Anwendung der von Dr. M. J. Stritar in der nachfolgenden Notiz beschriebenen Einrichtung des Filtrirapparates kann hierbei beträchtlich an Zeit und Mühe gespart werden. Das Jodsilber wird im Filtrirröhrchen bei 120—130° C. oder direct über kleiner Flamme unter Durchsaugen von Luft getrocknet, wobei darauf zu achten ist, dass es nicht schmilzt, und dann gewogen. Selbstverständlich lässt sich dessen Menge auch maassanalytisch feststellen.<sup>3)</sup>

### Berechnung des Glycerins.

Das Product aus dem Jodsilbergewichte und dem Factor 0,3922 ergibt die dem Jodsilber entsprechende Glycerinmenge.

### Die Reagentien.

Die zu verwendende *Jodwasserstoffsäure* sei frei von Schwefelverbindungen und von Phosphoniumjodid und erzeuge bei einem blinden Versuche in der alkoholischen Silberlösung keine auf Zusatz von Wasser hervortretende Trübung. Hingegen ist die Bildung eines geringen braunen Anfluges an der Mündung des Einleitungsrohres kaum zu vermeiden. Seine Menge überschreitet bei reinen Reagentien niemals 0,5 mg. Er rührt, falls die Jodwasserstoffsäure richtig bereitet ist, von

1) Verfügt man über verlässliche Absaugkolben, dann kann die Abkühlung auch unterbleiben.

2) Ehmann'sche Filtrirröhre.

3) Gregor, Monatshefte f. Chem. **19**, 116 (1898) und Zeisel l. c.

einer flüchtigen Verunreinigung des rothen Phosphors her, welcher zur Reinigung des Jodiddampfes verwendet wird.

Eine brauchbare Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1,9 mit circa 68% JH erhält man durch Einleiten von 34 Gewichtstheilen Jodwasserstoff-Gas in je 100 Gewichtstheile guter Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1,7. Das Jodwasserstoffgas wurde nach Lothar Meyer<sup>1)</sup> aus reinem Jod dargestellt. Die Säure vom specifischen Gewicht 1,7 darf nicht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Jod und Wasser gewonnen werden. Wir erhielten sie aus Phosphor, Jod und Wasser. Das Jod war theils das resublimirte Präparat des Handels, theils ein aus Rückständen gewonnenes, gut gewaschenes Product. Die so dargestellte Säure wurde durch Destillation gereinigt. Hierbei haben wir die Berührung von Kork und Kautschuk mit der Säure vermieden und auch den bei 127° übergehenden Antheil in mehreren Fractionen aufgefangen, welche einzeln auf ihre Verwendbarkeit geprüft wurden.<sup>2)</sup>

Bezüglich des *Phosphors* für das Waschgefäß ist Vorsicht geboten. Ein in der Sammlung des Instituts befindlicher älterer Phosphor des Handels war nach erschöpfendem Waschen mit Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aether, Alkohol, Wasser und Trocknen an der Luft brauchbar; er erzeugte beim blinden Versuch bloss den früher erwähnten, äusserst geringfügigen braunen Anflug. Hingegen erwies sich ein in jüngster Zeit gekaufter Phosphor auch nach der oben beschriebenen Reinigung als ungeeignet. Dieses Präparat unterschied sich von dem älteren äusserlich durch seinen ziemlich starken Geruch und eine hellere Farbe. Nach verschiedenen ergebnisslosen Bemühungen, welche auf Beseitigung der störenden Verunreinigungen durch partielle Oxydation und dergleichen hinausliefen, hat Herr Dr. Stritar gefunden, dass derartiger Phosphor für unseren Zweck verwendbar wird, wenn man ihn einige Zeit mit Alkalilauge kocht und dann mit Wasser wäscht.

Die *alkoholische Silberlösung* wird erhalten durch Auflösen von 40 g geschmolzenen Silbernitrats in 100 cc Wasser und Ergänzung des Volums auf 1000 cc durch Zusatz von gereinigtem, absolutem Alkohol. Die Reinigung des letzteren bezweckt die Zerstörung kleiner Mengen

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1887, S. 3381.

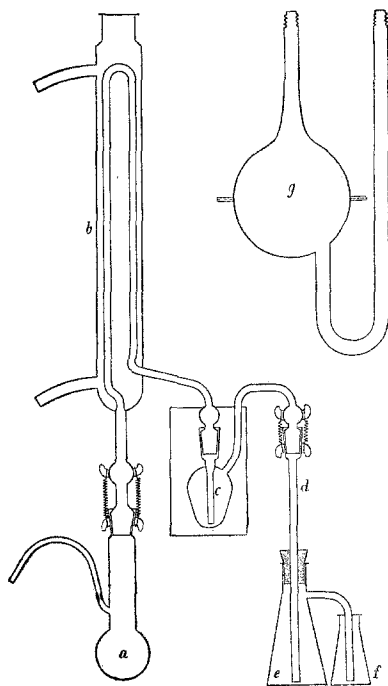
2) Auf unsere Veranlassung führt C. A. F. Kahlbaum in Berlin neben guter Säure vom specifischen Gewicht 1,7 nun auch ein geeignetes Präparat vom specifischen Gewicht 1,9,

von Aldehyd. Sie wird durch mehrtägiges Stehenlassen oder rascher durch Erhitzen des Alkohols unter einem Rückflusskühler mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd und darauf folgende Destillation erzielt. Eine so dargestellte Lösung pflegt wohl noch mehrere Tage nach ihrer Bereitung eine kleine Menge Silber abzuschcheiden, hält sich jedoch, von diesem abfiltrirt und im Dunkeln aufbewahrt, längere Zeit klar. Bei Anwendung von nicht gereinigtem Alkohol macht sich mitunter die Reduction des Silbersalzes in kürzeren Zeiträumen bemerkbar und wird öfteres Filtriren nöthig.

### Der Apparat,

dessen wir uns bedient haben, ist durch die in Figur 33 gegebene schematische Zeichnung im Maasstabe von 1 : 6 dargestellt. In derselben bedeuten :

Fig. 33.



a Kochkölbchen von circa 40 cc Inhalt mit nahe am Kolbenhalse durch Verdickung des Glases stark verengtem Seitenrohre<sup>1)</sup> für die Zuführung von Kohlendioxyd; b Lauwasserkühler, welcher mittelst seines unteren Schlauchansatzes mit dem gebogenen Rohre der Ehmänn'schen<sup>2)</sup> Erwärmungsvorrichtung g und mittelst des zweiten Ansatzes mit der anderen Mündung derselben in Verbindung gebracht wird; c Blasenähler, welcher etwa zu einem Drittel mit einer dünnen Aufschlämmung von reinem rothem Phosphor in Wasser gefüllt wird und bis über den Rand seines zu einem Schiffe ausgebildeten Halses in das in einem Becherglase befindliche, durch eine untergestellte Flamme lau zu haltende Wasser taucht; d Einleitungsrohr; e und f Erlens-

<sup>1)</sup> Solcher Kölbchen hielten wir noch zwei andere, auf denselben Schliff passend, vorrätzig.

<sup>2)</sup> Benedikt und Bamberger, „Chemiker-Zeitung“ 15, I, 221 (1891).

meyer-Kölbchen von schmaler Form, das grössere mit einer Marke für 45 cc, das andere mit einer solchen für 5 cc versehen, beide so dimensionirt, dass sich die Marken etwa in ihrer halben Höhe befinden. Die Stücke a, b, c, d sind durch feine Schliffe derart zusammengefügt, dass die Ränder der Hälse von a und d die Schliffflächen genügend überragen, um etwas Wasser zu Vervollkommenung des dichten Schlusses aufnehmen zu können. Zur Dichtung bei der Einführung des Rohres d in e genügt ein guter Kork, da das Durchleiten des Gases durch die Silberlösung der kleinen Vorlage f ohnehin bloss eine Vorsichtsmaassregel ist, welche sich bei gut geleiteten Operationen als überflüssig erwiesen hat. Behufs Sicherung des Schlusses an den Schliffstellen sind an den in der Zeichnung ersichtlichen Stellen Glashörnchen als Ansätze für Kautschukschlingen oder elastische Metalldrahtspiralen angebracht. Die Federsicherung zwischen dem Kühlerende und c ist in der einen Längsschnitt darstellenden Zeichnung weggeblieben, da ihre Medianebene mit denen der beiden anderen Sicherungen einen rechten Winkel bildet. Der Apparat muss selbstverständlich, bevor er in Gebrauch genommen wird, auf Dichtheit geprüft werden.<sup>1)</sup>

### Beleganalysen.

Um die Brauchbarkeit des Jodidverfahrens zu erweisen, reproduciren wir die mit reinem Triacetin und mit wässerigen Glycerinlösungen bekannten Gehaltes ausgeführten Analysen.

Wir haben vorerst reines *Triacetin* als Probeobject gewählt, weil es fast rein käuflich zu haben und durch Vacuumdestillation leicht vollends zu reinigen ist, und weil ihm die unangenehmen physikalischen Eigenschaften des wasserfreien Glycerins, insbesondere dessen Hygroskopicität abgehen.

Seiner Verwendung für unseren Zweck war auch seine leichte voll-vollständige Verseifbarkeit durch kochende Jodwasserstoffsäure förderlich. Vom Gebrauche der stärkeren Jodwasserstoffsäure war in diesem Falle abzusehen, weil das Triacetin im trockenen Zustande verwendet wurde. Die gewogenen Triacetinmengen wurden daher mit 15 cc der Säure vom specifischen Gewichte 1,7 verarbeitet.

---

1) Einen anderen, sich durch grosse Einfachheit und compendiöse Form empfehlenden Apparat beschreibt in der nachfolgenden Notiz Herr Dr. Stritar. Beide Apparate werden in sehr guter Ausführung von P. Haack, Wien IX/3 Garelligasse 4 geliefert. Sie stehen unter Musterschutz.

Es ergaben sich nachstehende Zahlen:

	Reines Triacetin <i>g</i>	Erhaltenes Jodsilber <i>g</i>	Glycerin gefunden <i>g</i>	Glycerin berechnet <i>g</i>	Differenz zwischen gefundenem und be- rechnetem Glycerin <i>g</i>
1.	0,2409	0,2565	0,1005	0,1016	— 0,0011
2.	0,2541	0,2724	0,1067	0,1072	— 0,0005
3.	0,2496	0,2706	0,1060	0,1053	+ 0,0007
4.	0,3513	0,3787	0,1484	0,1482	+ 0,0002
5.	0,3138	0,3378	0,1325	0,1324	+ 0,0001

Zur Herstellung einer *wässrigen Glycerinlösung* von scharf definiertem Glyceringehalte sind wir von unserem reinen Triacetin ausgegangen. Durch Verseifen von 17,119 *g* des Präparates durch achtstündiges Erhitzen mit einem nicht allzugrossen Ueberschusse von Baryumhydroxyd und Wasser im Einschlussrohre bei 100° C., verlustfreies Entleeren des Rohres, Ausfällen des noch vorhandenen freien Baryts durch Kohlendioxyd, Filtriren, Waschen des Baryumcarbonats und Ergänzung des Filtrats auf 500 *cc* erhielten wir eine Lösung, die neben nicht störenden Salzen in je 5 *cc* 0,0722 *g* Glycerin enthielt. Auf die Herstellung dieser Lösung wurde, wie schon früher auf die Reinigung des Triacetins, möglichst grosse Sorgfalt verwendet.

Je 5 *cc* der Glycerinlösung führten, dem oben beschriebenen Jodidverfahren unterworfen, zu nachstehenden Werthen:

	Verwendete Glycerin- lösung <i>cc</i>	Darin Glycerin <i>g</i>	Erhaltenes Jodsilber <i>g</i>	Glycerin gefunden <i>g</i>	Differenz zwischen gefundenem und an- gewendetem Glycerin <i>g</i>
1.	5	0,0722	0,1853	0,0727	+ 0,0005
2.	5	0,0722	0,1840	0,0721	— 0,0001

Beide Versuchsreihen sind somit vollkommen befriedigend ausgefallen.

### Störende Weinconstituenten.

Wenn nun auch in Vorstehendem der strenge Beweis dafür erbracht ist, dass das Jodidverfahren mit einem sehr hohen Grade von



Genauigkeit das Glycerin zu bestimmen gestattet, falls störende Substanzen in den Untersuchungsobjecten nicht vorhanden sind, so ist damit noch keineswegs erwiesen, dass die Methode auch zur Bestimmung des Glycerins in Weinen verwendbar ist. Es war dies vielmehr erst durch besondere Versuche und Erwägungen festzustellen, welche sich auf die Anwesenheit von das Verfahren alterirenden Weinbestandtheilen und deren Beseitigung sowie auf ihre relative Menge gegenüber dem Glycerin und dergleichen zu erstrecken hatten.

Bei diesen Versuchen waren folgende Substanzen zu berücksichtigen:

1. Schwefelverbindungen, weil sie nach Erfahrungen über ihren Einfluss auf die Alkoxybestimmung mit voller Sicherheit die Bildung von Schwefelwasserstoff und Isopropylmercaptan erwarten lassen<sup>1)</sup>.
2. Aethylalkohol und dessen Homologe, flüchtige und nicht flüchtige Ester, Acetal, Vanillin, Fett und unter Umständen Mannit, weil alle diese Stoffe, dem Jodidverfahren unterworfen, theils bekanntermaassen flüchtige, mit alkoholischem Silbernitrat umsetzbare Jodide liefern, theils, wie das Isobutylenglykol, die Bildung solcher Jodide mit Bestimmtheit voraussehen lassen.<sup>2)</sup>

Endlich war zu prüfen, ob nicht solche Jodide vielleicht in kleiner, aber immerhin störender Menge aus anderen Weinbestandtheilen entstehen, bei denen dies bisher nicht beobachtet worden war, so aus Zucker, aus den im Weine vorkommenden Säuren, aus Inosit und Cholin<sup>3)</sup>, und zu untersuchen, ob bisher überhaupt nicht bekannt gewordene Weinbestandtheile Anlass zur Bildung derartiger Jodverbindungen geben.

### **Vorbereitung zuckerarmer Weine für das Jodidverfahren behufs Entfernung von Schwefelverbindungen, flüchtigen Alkoholen, Estern und Acetal.**

Einige der angeführten Substanzen, von deren Gegenwart eine Behinderung der Bestimmung mit Sicherheit zu erwarten ist, können leicht aus den Weinen entfernt und so unschädlich gemacht werden.

---

<sup>1)</sup> Bezüglich der Bildung von Mercaptan siehe Benedikt und Bamberger, Monatshefte f. Chem. **12**, 1.

<sup>2)</sup> Von der Einbeziehung des Dulcins in die Untersuchung wurde abgesehen; trotzdem es als Phenetolharnstoff  $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$  mit HJ Aethyljodid bildet. Seine Auffindung als zugesetzter verbotener Süsstoff wird zumeist jede weitere Untersuchung des Weines überflüssig machen.

<sup>3)</sup> H. Struve, diese Zeitschrift **41**, 547.

Dies geschieht, indem man von 100 cc Wein, nach Zusatz von etwas Tannin<sup>1)</sup> und Baryumacetat in geringem Ueberschusse, unter Anwendung von guten Korkstopfen<sup>2)</sup> 70 cc abdestillirt, den erkalteten Destillationsrückstand mitsammt dem Niederschlage in einen Messkolben spült, auf 50 cc auffüllt, mischt, absetzen lässt oder filtrirt und der klaren Flüssigkeit die für die Bestimmung nöthigen 5 cc, entsprechend 10 cc Wein, entnimmt. Das Volumen der unlöslichen Baryumsalze wird hierbei nicht berücksichtigt. Diese Ungenauigkeit ist praktisch belanglos.

Dass hierdurch die *Schwefelverbindungen* in genügender Weise entfernt werden, ergibt sich daraus, dass so vorbereiteter Wein in unserem Apparate die Doppelverbindung aus Jodsilber und Silbernitrat von derselben hellen Farbe lieferte, wie reine Glycerinlösungen, während, wie wir wiederholt gesehen haben, schon äusserst geringe Mengen reducirbarer Schwefelverbindungen, Schwefelwasserstoff und dergleichen, hinreichen, das Silberdoppelsalz durch Beimischung von Schwefelsilber dunkel zu färben.

Durch einen besonderen Versuch haben wir uns davon überzeugt, dass die angegebene Vorbereitung des Weines auch genügt um den *Aethylalkohol vollständig* zu entfernen,

50 cc Glycerinlösung<sup>3)</sup> wurden mit 15 cc Alkohol versetzt, auf 100 cc gebracht und bis auf 30 cc abdestillirt. Von dem auf 50 cc gebrachten Destillationsrückstande wurden 5 cc zur Glycerinbestimmung verwendet. Sie lieferten 0,1856 g Ag J, entsprechend 0,0728 g Glycerin, gegenüber der wirklich vorhandenen Menge von 0,0722 g.

Der Einwand, dass vielleicht eine kleine Menge von Alkohol im Destillationsrückstande verblieben und dafür ein geringes Quantum Glycerin mit den Wasserdämpfen übergegangen war, was bei dem eben beschriebenen Versuche zu einer Compensation bezüglich des Jodsilbergewichtes führen und den in Wirklichkeit stattfindenden Vorgang verdecken konnte, wäre unberechtigt; denn wir haben wiederholt reine Glycerinlösungen von entsprechendem, bekanntem Gehalte selbst noch weiter eingeeengt, des öfteren Wasser nachgefüllt und wieder abdestillirt, ohne eine Verminderung des Glycerins im Rückstande wahrnehmen zu können,

---

1) Das zu verwendende Tannin darf bei einem Blindversuche im Jodidapparate kein Ag J geben.

2) Kautschukstopfen sind wegen ihres Schwefelgehaltes nicht verwendbar.

3) Es war dies dieselbe Lösung, welche wir aus gewogenem reinem Triacetin durch Verseifung dargestellt und deren Glyceringehalt wir durch das Jodidverfahren übereinstimmend mit dem aus dem Triacetin berechneten gefunden hatten.

und werden gelegentlich der Erörterung des Einflusses des Zuckers auf die Bestimmung einen Versuch anführen, der zeigt, dass auch unter Umständen, die für die Verflüchtigung von Glycerin noch günstiger sind, nichts davon in's Destillat übergeht.<sup>1)</sup>

Von den in relativ sehr kleiner Menge in Weinen vorkommenden *Homologen des Äthylalkohols, leicht flüchtigen Estern* und dem *Acetal* glauben wir ohne besonderen Versuch annehmen zu dürfen, dass sie sich nach der Destillation nicht mehr im Rückstande befinden können.

Die Abwesenheit in Betracht kommender Mengen *nicht flüchtiger* und durch die Destillation etwa nicht übergetriebener Reste *schwerer flüchtiger Ester einsäuriger Alkohole* im Destillationsrückstande ergibt sich aus nachstehenden Versuchen.

Ein Weisswein mit der Bezeichnung Kremser No. 8, 1896, den wir als reinen Naturwein aus der k. k. chemisch-physiologischen Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg erhalten hatten, ergab, nach der oben beschriebenen Vorbehandlung dem Jodidverfahren unterworfen, aus 5 cc, entsprechend 10 cc des ursprünglichen Weines, 0,1825 g AgJ.

100 cc desselben Weines wurden mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt und auf 30 cc abdestillirt. Der im Rückstande befindliche Niederschlag wurde abfiltrirt und gut gewaschen, das noch alkalische Filtrat mit Essigsäure angesäuert und auf 100 cc gebracht. Hiervon lieferten 5 cc, entsprechend 5 cc des ursprünglichen Weines, 0,0900 g AgJ oder, auf 10 cc umgerechnet, 0,1800 g AgJ.

Wären merkliche Mengen von den oben näher bezeichneten Estern im Destillationsrückstande des Weines vorhanden gewesen, so hätte der unter Zusatz von Baryt durchgeführte Parallelversuch in Folge Verseifung der Ester und Verflüchtigung der so entstandenen Alkohole entsprechend weniger Jodsilber ergeben. Die beobachtete Differenz von 0,0025 kommt praktisch nicht in Betracht.

Zwei weitere Versuche wurden mit 100 cc Weisswein aus rothen Veltliner Trauben, Jahrgang 1900, aus dem Garten der genannten Versuchsanstalt, durchgeführt. Hier diente zur Verseifung Natronlauge, vor deren Zusatz Baryumchlorid in geringem Ueberschusse zugefügt wurde. Die der Destillation unterworfenene alkalische Flüssigkeit wurde nicht filtrirt, sondern nach Ansäuern mit Essigsäure unter Vernachlässigung des Niederschlagsvolums auf 50 cc gebracht. Im Uebrigen wurde wie bei den vorhergehenden zwei Versuchen verfahren. Die Bestimmung ohne Verseifung ergab 0,1301 g, die mit Verseifung 0,1305 g AgJ

---

<sup>1)</sup> H. Struve, diese Zeitschrift **39**, 98 (1900), hat durch Abdestilliren von 259 g einer 3,5 procentigen wässerigen Glycerinlösung auf 119 g ein Destillat erhalten, das insgesamt im evacuirten Exsiccator 0,015 g Abdampfdruckstand (Glycerin) hinterliess. Im Falle von Struve handelt es sich somit um eine weit concentrirtere Glycerinlösung. Die Endconcentration betrug etwa 7,7%, war demnach über dreimal so gross wie bei unserem Versuche.

aus je 10 cc ursprünglichen Weines. Die Differenz war in diesem Falle verschwindend klein.

Es ist somit anzunehmen, dass die fraglichen Ester, theils während der Destillation des Weines verflüchtigt, theils gelegentlich derselben durch das Wasser verseift werden.

Sollten, wie M. Ripper<sup>1)</sup> behauptet, *nicht flüchtige Glycerinester* im Weine vorhanden sein, so bleibt deren Glycerin im Rückstande, gleichgültig, ob das Wasser während der Destillation verseifend gewirkt hat oder nicht, und gelangt mit dem im Weine ursprünglich vorhanden gewesenem freien Glycerin gemeinsam zur Bestimmung, wie dies ja auch ganz unzweifelhaft bei Anwendung des Kalkverfahrens der Fall ist.

Das im Weine wohl nur durch den Geruch wahrgenommene *Vanillin* kommt für uns wegen seiner anscheinend äusserst geringen Menge, etwa 0,001 bis 0,003 g im Liter, nicht in Betracht.

Das Gleiche gilt vom *Weinfette*, dessen Menge nach Angaben von Kulisch etwa 0,05 bis 0,1 g im Liter beträgt, was beiläufig 0,005 bis 0,01 g Glycerin entspricht.

*Isobutylenglykol und Mannit*, wären, falls sie in einer dem Glycerin gegenüber nicht zu vernachlässigenden Menge und constant in Weinen auftreten würden, für die Anwendung des Jodidverfahrens nicht belanglos.

*Mannit* liefert, wie bekannt, mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure secundäres Hexyljodid. Obgleich dessen Siedepunkt bei 167° C. liegt, besitzt es doch bei den in unserem Apparate herrschenden Temperaturverhältnissen eine genügend grosse Dampftension um, allerdings träge und unvollständig, durch den Kohlendioxidstrom in die Silberlösung übergetrieben zu werden, mit der es sich rasch umsetzt. Bei einem von uns ausgeführten Versuche entsprach das bis zur Klärung der Silberlösung erhaltene Jodsilbergewicht ungefähr 89 % des angewandten Mannits. Die geringere Flüchtigkeit des Hexyljodids machte sich durch dessen deutliche Condensation an den kälteren Stellen des Apparates bemerkbar, was uns wiederholt zwang, diese Theile zu erwärmen.<sup>2)</sup> Weitere Beobachtungen lehrten uns, dass der Mannit auch nach 4 und selbst 6 Stunden noch immer kleine Jodidmengen in die Silberlösung übergehen lässt. Dies lässt sich nur dann wahrnehmen, wenn man nach den angegebenen Zeiten neue Silberlösung vorlegt. Der nun in

1) Zeitschrift f. d. landw. Versuchswesen in Oesterreich 2, 21 (1899).

2) Im Stritar'schen Apparate haben wir im Verlaufe von 4 Stunden aus Mannit circa 70 % der theoretischen Jodsilbermenge erhalten,

sehr grosser Verdünnung übergehende Jodiddampf erzeugt im Silbernitrat nicht die feine diffuse Trübung, wie sie in den ersten Stadien der Operation auftritt, sondern sehr allmähliche Ausscheidung gröberer Krystallflocken, die sich der Beobachtung entziehen, wenn sich grössere Mengen von vorher gebildetem, inzwischen dicht gewordenem und durch den Gasstrom in steter Bewegung gehaltenem Niederschlage in der Flüssigkeit befinden.

Dieser auffällig verschleppte Verlauf der Fällung des Jodsilberdoppelsalzes ist für die Gegenwart von Mannit in den Untersuchungsobjecten geradezu symptomatisch. Wir begegneten ihm unter Anderem auch beim Versuche, das Jodidverfahren auf die Bestimmung des Glycerins im Biere und in Trockenschlempen anzuwenden. Wir halten die unveränderte Anwendung unseres Verfahrens auf derartige Fälle für ausgeschlossen. Die naheliegende Combination der v. Törring'schen Methode<sup>1)</sup> mit unserem Verfahren haben wir vorläufig zurückgestellt.

Der störende Einfluss des Mannits in dem uns gegenwärtig beschäftigenden Falle scheint jedoch dadurch an Bedeutung zu verlieren, dass dieser Alkohol in normalen Naturweinen nach den bisherigen Erfahrungen nicht, oder vielleicht nur in zu vernachlässigenden Mengen vorkommt. Damit steht im Einklange, dass die Jodidoperation in zuckerarmen Weinen nach  $2\frac{1}{2}$  Stunden beendet ist. In Süssweinen dauert sie allerdings 4 Stunden, weil hier der Zucker aus später zu besprechenden Gründen verzögernd wirkt. Angesichts der sehr grossen Verbreitung des Mannits im Pflanzenreiche halten wir es keineswegs für ausgeschlossen, dass kleine, dem üblichen Mannitnachweise entgehende Mengen davon normal bereits im Moste enthalten sind und aus diesem in den Wein übergehen. Wir werden weiter unten eine noch nicht abgeschlossene und auch nicht eindeutige Beobachtung mittheilen, welche nach dieser Richtung hinzuweisen scheint.

Jedenfalls muss jeder dem Jodidverfahren zu unterwerfende Wein auf die übliche Weise auf Mannit geprüft werden. Sind beträchtlichere Mannitmengen vorgefunden worden, so ist die Anwendung unserer Glycerinbestimmungsmethode vorläufig ausgeschlossen. Wir behalten uns vor, die Methode auch derartigen Fällen anzupassen.

Die Reaction zwischen *Isobutylenglykol* und Jodwasserstoffsäure ist zwar noch nicht studirt worden, es ist aber auf Grund eines Analogie-

---

1) Vergl. diese Zeitschrift **35**, 388.

schlusses zu erwarten, dass sie zur Bildung von tertiärem Butyljodid führt. Wir haben das genannte Glykol in unsere Untersuchung vorläufig noch nicht einbezogen.

Es ist bisher nur in einem einzigen Falle als Weinbestandtheil nachgewiesen worden. Henninger<sup>1)</sup> hat in 1 l eines Bordeauxweines ungefähr 0,5 g davon vorgefunden. Eine in grossem Maassstabe durchgeführte eingehende Untersuchung von Claudon und Morin<sup>2)</sup> über die Producte, die der rein gezüchtete *Saccharomyces ellipsoideus* eines Charente-Weissweines aus Rohrzucker erzeugt, hat neben Anderem ergeben, dass unter den Nebenproducten der alkoholischen Gährung Isobutylenglykol entsteht. 100 Kilo Rohrzucker lieferten neben 2120 g Glycerin 158 g Glykol.<sup>3)</sup> Demnach hätte man wohl mit Isobutylenglykol als einem der Menge nach allerdings zurücktretenden, jedoch normalen Producte der Weinhefegährung zu rechnen, welches dem Glycerin gegenüber nicht zu vernachlässigen wäre. Im Falle von Claudon und Morin betrug sein Gewicht ungefähr 7,5 % von dem des Glycerins. Wir möchten uns den Versuch der quantitativen Bestimmung des genannten Glykols in Weinen und der Befreiung des Jodidverfahrens von der durch die sehr wahrscheinliche Gegenwart dieses zweisäurigen Alkohols in den Naturweinen bedingten Ungenauigkeit vorbehalten.

Bei dieser Gelegenheit ist darauf hinzuweisen, dass das Isobutylenglykol bei der Anwendung des Kalkverfahrens in das gewogene Glycerin übergehen muss, in so weit als es sich nicht bei den vorhergehenden Operationen verflüchtigt hat.<sup>4)</sup>

Besondere Aufmerksamkeit war dem Verhalten der in Weinen vorkommenden *Zuckerarten* unter den durch die Anwendung des Jodidverfahrens herbeigeführten Bedingungen zuzuwenden, hauptsächlich im Hinblick auf die Ermöglichung guter Glycerinbestimmungen in Süssweinen, in denen kleine Glycerinmengen relativ sehr grossen Quantitäten von Invertzucker gegenüber stehen. Dass der Weinchemiker noch weniger Anlass hat, mit der gegenwärtig üblichen Art der Bestimmung des Glycerins in Süssweinen zufrieden zu sein, als mit der Glycerin-

1) Comptes rendus **95**, 94 (1882).

2) Comptes rendus **104**, 1109 (1887).

3) Mannit wurde nicht vorgefunden.

4) Isobutylenglykol siedet bei 176—178°, Glycerin bei 290°. Jenes ist somit flüchtiger wie dieses.

bestimmung in zuckerarmen Weinen, ist allgemein bekannt. Ueberdies war es von vorn herein keineswegs ausgeschlossen, dass auch die kleinen Mengen Zucker — bis zu 2 g in 100 cc — die sich in nicht süssen Weinen vorfinden, ein Hinderniss für die Anwendung des Jodidverfahrens darstellten.

Es zeigte sich nun, dass Rohrzucker, der in diesem Falle als gleichbedeutend mit Invertzucker anzusehen ist, in unserem Apparate spärliche Mengen Jodsilber lieferte.

Wir erhielten durch 4stündiges Kochen von je 1 g Rohrzucker in Substanz mit 15 cc Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1,7 0,0056, 0,0047, 0,0040, 0,0050, 0,0057 g AgJ. Zu den beiden ersten Versuchen diente raffinirter Zucker des Handels, zum dritten derselbe Zucker nach zweimaligem Umkrystallisiren, zum vierten ein Product, das durch Eindampfen der vom ersten Umkrystallisiren zurückbleibenden Mutterlauge erhalten worden war. Hieraus und aus dem praktisch gleichen Betrage des Jodsilbergewichtes geht hervor, dass das Jodsilber seine Bildung nicht irgend einer Verunreinigung des Rohrzuckers, sondern diesem selbst verdankt, indem er durch eine ihrem Betrage nach sehr zurücktretende Umwandlung in irgend ein flüchtiges Jodid übergeführt wird. Zum fünften Versuche verwendeten wir 6 cc Zuckerlösung, 1 g Rohrzucker enthaltend, und 15 cc Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1,9. Die Zuckerlösung war durch Verdünnen eines von einem Weinhändler bezogenen Zuckersyrups erhalten worden.

Als Mittel aus allen fünf Versuchen ergibt sich für 1 g Rohrzucker 0,005 g AgJ, eine nicht zu vernachlässigende Grösse.

Bei diesen Versuchen konnten wir durch wiederholtes Wechseln der Silberlösung von der zweiten Stunde ab feststellen, dass sich bis etwa zur siebenten Halbstunde Jodiddampf entwickelte, und dass bei längerer Dauer der Operationen so gut wie kein Jodsilber zuwuchs.

Auffällig war auch bei den Zuckerversuchen das Auftreten eines nicht unbeträchtlichen, anscheinend schwer flüchtigen, braunen Beschlages von harziger Beschaffenheit im unteren, heisseren Theile des Kühlrohres, der sich im späteren Stadium der Jodwasserstoffeinwirkung zeigte und bei Verarbeitung zuckerfreier Objecte gänzlich, ausgegohrener Weine fast ganz fehlte. Auf diese Erscheinung müssen wir später noch einmal zurückkommen.

Nach diesen Erfahrungen haben wir erwartet, dass bei Glycerinbestimmungen in stark zuckerhaltigen Objecten ein merklicher positiver Fehler auftreten werde. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie nachstehende Versuche zeigen.

Wir stellten aus reinstem käuflichem Glycerin eine wässrige Lösung her, von der je 5 cc bei zwei Bestimmungen 0,2267 und 0,2280 g AgJ lieferten. Aus dem Mittel dieser Zahlen, 0,2273, ergibt sich ein Glyceringehalt von 1,780 g in 100 cc der Lösung. 5 cc dieser Flüssigkeit lieferten, bei Gegenwart von 1 g Rohrzucker dem Verfahren unterworfen, 0,2244 g AgJ, entsprechend 1,760 g Glycerin in 100 cc.

5 cc eines in früher angegebener Weise vorbehandelten Weines („Rothgipfler“ aus der Versuchsanstalt in Klosterneuburg), entsprechend 10 cc des ursprünglichen Weines, ergaben ohne Zuckerzusatz 0,2607 g AgJ oder 1,021 g Glycerin in 100 cc Wein. Nach Zusatz von 1 g Rohrzucker zu 5 cc in gleicher Weise vorbereiteten Weines wurden 0,2598 g AgJ erhalten, entsprechend 1,018 g Glycerin in 100 cc des ursprünglichen Weines.

10 cc von uns aus anscheinend unverletzten und gesunden Almeria-Trauben gepressten und sterilisirten Mostes mit 12,07 % Invertzucker, von dem 5 cc 0,0145 g AgJ lieferten<sup>1)</sup>, wurden mit 10 cc Glycerinlösung gemengt, welche aus 5 cc 0,2267 g AgJ ergeben hatte. Aus 5 cc der Mischung = 2,5 cc Most + 2,5 cc Glycerinlösung erhielten wir 0,1214 g AgJ. Werden hiervon 0,0072 g als jene Jodsilbermenge abgezogen, welche 2,5 cc des Mostes ohne Glycerinzusatz geliefert hätten, so verbleiben 0,1142 g AgJ, während die in den 2,5 cc Glycerinlösung enthaltene Glycerinmenge 0,1134 g AgJ hätte liefern sollen. Streng genommen sollte man hier berücksichtigen, dass von den 0,0072 g AgJ aus dem Most ein Theil — im Maximum 0,0017 g — auf die Gegenwart von 0,3 g Invertzucker zurückzuführen sind, und dass dieser Antheil des Jodsilbers bei Gegenwart von Glycerin, wie die beiden vorhergehenden Versuche zeigen, nicht oder nur zu einem kleinen Bruchtheile zur Abscheidung gelangt. Dann wäre von 0,1214 eine etwas kleinere Zahl abzuziehen. Aber auch bei dieser Rechnungsweise bleibt das Ergebniss noch immer befriedigend.

Bei keinem der drei letzten Versuche konnte die Bestimmung vor der vierten Stunde als beendet angesehen werden; bei allen zeigte sich der früher erwähnte Harzbeschlag am Kühlrohre.

Es ist nach diesen Beobachtungen sicher, dass die Gegenwart selbst grosser Mengen von Invertzucker in der angewandten Lösung die Richtigkeit der Glycerinbestimmung nicht wesentlich beeinträchtigt, geschweige denn ein so geringer Zuckergehalt, wie ihn ausgegohrene Weine aufweisen.

Es liegt nahe, den Widerspruch, der in dem beobachteten Verhalten der Glycerin-Zuckerlösungen einerseits und der reinen Zuckerlösungen andererseits besteht, durch die Annahme zu lösen, dass das wiederholt erwähnte Harz aus dem Zucker hartnäckig etwas Propyljodid zurückhält, und dass hierdurch der durch die Gegenwart des Zuckers bedingte

<sup>1)</sup> Bezüglich des Jodsilbers aus ungegohrenen Mosten siehe weiter unten.



positive Fehler ausgeglichen wird. Bei einiger Ueberlegung wird man finden, dass diese Erklärung nicht vollkommen befriedigt. Wir glauben uns mit der Feststellung der Thatsache begnügen zu dürfen, dass Zucker die Glycerinbestimmung nach dem Jodidverfahren zwar verzögert, aber nicht stört.

Durch Eindestilliren einer zum Beispiel 20 % Traubenzucker enthaltenden Lösung von 100 auf 30 cc steigt die Zuckerconcentration auf 67 % und erhöht sich der Siedepunkt um beiläufig 2°. Unter diesen Umständen war es nicht ausgeschlossen, dass etwas Glycerin in's Destillat übergehen konnte, obgleich dies bei den hier in Betracht kommenden Glycerinconcentrationen beim Einkochen rein wässriger oder wässrig alkoholischer Lösungen, wie früher gezeigt wurde nicht stattfindet. Allerdings steht der Verflüchtigung des Glycerins aus so concentrirten Zuckerlösungen die Erhöhung des Siedepunktes des Glycerins entgegen, die durch dieselbe Ursache bedingt ist wie die des Wassers. Wir haben uns nun durch ein Experiment davon überzeugt, dass auch bei der oben beispielsweise angegebenen Zuckerconcentration mit den Wasserdämpfen kein Glycerin übergeht, wenn die Glycerinconcentration innerhalb jener Grenzen liegt, die bei Weinen vorkommen.

In 50 cc Glycerinlösung, enthaltend 1,487 g Glycerin, wurden 20 g Traubenzucker gelöst. Von der auf 100 cc gebrachten Lösung wurden 70 cc abdestillirt. Das Destillat sammt dem Kühlrohr-Spülwasser wurde auf 7 cc eingekocht, nach Erkalten auf 10 cc gebracht und davon 5 cc dem Jodidverfahren unterworfen. So wurden 0,0008 g AgJ erhalten, nicht wesentlich mehr als auch blinde Versuche ergeben können.

Es können demnach auch Süssweine unbedenklich, ohne Gefahr eines Glycerinverlustes, der von uns angegebenen Vorbereitung und ohne Störung seitens ihres hohen Zuckergehaltes sodann dem Jodidverfahren unterworfen werden.<sup>1)</sup>

### Vorbereitung der Süssweine für das Jodidverfahren.

Vorläufig empfehlen wir bei Glycerinbestimmungen in Süssweinen die 30 cc Destillationsrückstand von 100 cc Wein nicht auf 50 sondern auf 100 cc aufzufüllen und hiervon 5 cc, entsprechend einem gleichen

---

<sup>1)</sup> Nichtsdestoweniger erachten wir unsere auf Süssweine bezüglichen Versuche noch nicht für vollkommen abgeschlossen. Insbesondere halten wir noch die Einbeziehung von Rosinen in die Untersuchung für nothwendig aus Gründen, welche der aufmerksame Leser bei den nachfolgenden Mostversuchen gestreift finden wird, auf die wir jedoch gegenwärtig nicht näher eingehen wollen.

Volumen des ursprünglichen Weines, dem Jodidverfahren zu unterwerfen. Man erreicht dadurch eine Verringerung der bei der Bestimmung vorhandenen Zuckermenge um die Hälfte. Allerdings wird der durch Ungenauigkeiten der Messung und Wägung bedingte Fehler bei der Umrechnung auf 100 cc verzwanzigfacht, während er sich bei der von uns für zuckerarme Weine angegebenen Vorbehandlung bloss verzehnfacht. Bei den weiter unten angeführten Süssweinuntersuchungen haben wir die soeben angegebene Arbeitsweise eingehalten. Die Operationsdauer für Süssweise beträgt 4 Stunden.

Unsere bisherigen Kenntnisse bezüglich des Verhaltens der *im Weine vorkommenden Säuren* gegen kochende Jodwasserstoffsäure schliessen die Bildung grösserer Mengen flüchtiger Jodverbindungen aus. Nichtsdestoweniger haben wir Weinsäure, Milchsäure, Aepfelsäure und Citronensäure unserem Verfahren unterworfen. Denn es musste festgestellt werden, ob nicht bisher übersehene Nebenreactionen kleine Mengen jodhaltiger Substanzen in die Silberlösung gelangen lassen, wie wir dies beim Invertzucker gesehen haben.

Diese Versuche fielen jedoch sämtlich vollkommen negativ aus.

Bezüglich des Verhaltens des *Inosits* im Jodidapparate hätten wir auch ohne besondere Versuche beruhigt sein können. Dieser aus dem Moste stammende Stoff scheint nur in minimalen Quantitäten aufzutreten. Nach Hilger<sup>1)</sup> ist er in einem Liter Most mittelst der Reaction von Scherer<sup>2)</sup> mit Sicherheit nachzuweisen. Da die Scherer'sche Probe noch 0,5 mg Inosit anzeigt, so ist damit die Grössenordnung seiner Menge im Weine gegeben. Ueberdies haben wir festgestellt, dass 0,1 g Inosit in unserem Apparate nach  $1\frac{3}{4}$  Stunden absolut kein Jodsilber entstehen liess.

Das *Cholin* des Weines ist ohne Einfluss auf die Glycerinbestimmung. 0,0989 g dieser Verbindung (bezogen von E. Merck) lieferten zwar 0,0058 g AgJ. Das Präparat erwies sich jedoch als lecithinhaltig. Die kleine Menge AgJ entstammt somit dem Glycerin des Lecithins.

---

<sup>1)</sup> Annalen d. Chemie **160**, 335 (1871).

<sup>2)</sup> Ibid. **81**, 375 (1852).

### Verhalten ungegohrener Moste im Jodidapparate.

Behufs Vervollständigung der gewonnenen Grundlage zur Beurtheilung der Brauchbarkeit des Jodidverfahrens in der Weinanalyse schien es uns nothwendig, das Verfahren auch auf ungegohrenen Most anzuwenden.

Es ist bisher nicht bekannt geworden, dass dieser Glycerin enthält. Aber es konnte darin, wenn auch nur in kleiner Menge, Mannit, vielleicht auch irgend ein anderer bei unserem Verfahren Jodsilber liefernder Stoff vorkommen. Ueber die Gesamtmenge solcher Mostbestandtheile, ausgedrückt in Jodsilbergewicht, mussten wir uns Aufschluss verschaffen.

3 Kilo in den ersten Tagen des November bezogener hartschaliger, anscheinend ganz unverletzter Almeria-Trauben wurden nach kurzem Abbrühen mit kochendem Wasser in sterilisirten Tüchern zwischen den sorgfältig gereinigten Porzellanplatten einer Witt'schen Presse gepresst, der Most in einem Glaskolben aufgefangen, aufgeköcht, kochend filtrirt, noch heiss in kleinere Flaschen vertheilt, gut verschlossen und in Wasserdampf von 100° C. eine Stunde lang sterilisirt. Das Product enthielt 12,7 % Invertzucker. 5 cc dieses im Verlaufe der nachfolgenden Monate innerhalb der noch nicht eröffneten Flaschen keine Spur von Gährung zeigenden Mostes<sup>1)</sup> lieferten bei vierstündiger Operationsdauer 0,0145 g AgJ. Der Most enthielt Alkohol. Denn ein aus einer zweiten Portion hergestelltes Destillat zeigte deutlich die Lieben'sche Jodoformreaction und lieferte in unserem Apparate wägbare Mengen von Jodsilber. Von 50 cc Most wurde fast die Hälfte abdestillirt und das Destillat auf 25 cc ergänzt. Hiervon lieferten 5 cc, entsprechend 10 cc Most, 0,0022 g AgJ. Der Destillationsrückstand wurde auf 50 cc gebracht. Hiervon ergaben nun 5 cc 0,0134 g AgJ. Die letzt angeführte Menge AgJ war somit durch das Jodidverfahren aus irgend welchen *nicht-flüchtigen* Mostbestandtheilen entstanden, während 0,0011 g AgJ der Hauptsache nach dem in 5 cc Most enthaltenen Alkohol entsprechen dürften. Dieser Alkohol war jedoch nur ein Rest des ursprünglich vorhanden gewesenen, da ja der Most gelegentlich der Sterilisation im offenen Kolben aufgeköcht und kochend heiss filtrirt worden war.

Aehnlich wie die mit dem Saft von Almeria-Trauben verliefen Versuche mit anderen Mosten. Bei diesen wurde jedoch, um Alkohol-

1) Auch eine regelrechte bakteriologische Prüfung, für welche wir Herrn Dr. Hamburg verbunden sind, erwies die Abwesenheit von lebender Hefe und anderen Mikroben in dem Moste.

verlust und Concentrationsänderungen zu vermeiden, die Sterilisation unmittelbar nach dem Schneiden und Pressen der Trauben in gut verschlossenen Flaschen vorgenommen. Die erhaltenen Werthe finden sich mitsammt den bereits besprochenen Ergebnissen der Untersuchung des Almeria-Traubensaftes in nachstehender Tabelle.

Traubensorte	Invertzucker in 100 cc	Ag J aus 5 cc nicht destil- lirten Mostes <i>g</i>	Ag J aus 5 cc entgeisteten und wieder aufgefüllten Mostes <i>g</i>	Ag J ent- sprechend dem in 5 cc Most enthal- tenen Alkohol <i>g</i>
Almeria <sup>1)</sup> . . .	12,07	—	0,0134	—
Gutedel <sup>2)</sup> . . .	14,6	0,0086 <sup>4)</sup>	0,0048 <sup>5)</sup>	0,0038
Wälschriesling <sup>3)</sup> .	—	0,0299	0,0185	0,0114

Es ist bemerkenswerth, dass es anscheinend nicht gelingt, gänzlich alkoholfreien Most zu gewinnen. Wäre jede Möglichkeit des Eindringens von Hefezellen in die Weinbeeren ausgeschlossen — was jedoch nicht behauptet werden kann — so hätte man es in unserem Mostalkohole mit einem Producte anaërober Athmung der Beerenzellen zu thun. Da dies nun ungewiss ist, lässt sich auch nicht mit Sicherheit behaupten, dass dem beobachteten Alkohol eine gewisse Menge Glycerin im Moste entsprechen muss. Es ist ja unseres Wissens nicht festgestellt, ob bei innerer Athmung neben Kohlendioxyd und Alkohol auch Glycerin entsteht. Immerhin ist die Möglichkeit des Vorkommens sehr kleiner Glycerinmengen im Moste von diesem Gesichtspunkte aus nicht ganz auszuschliessen. Die Grössenordnung des möglicherweise aus dem Glycerin in 5 cc Most entstandenen Jodsilbers könnte 0,1 bis 1 *mg* sein wenn man das bekannte Pasteur'sche Verhältniss auch für diesen Fall als annähernd richtig annimmt. Dies wäre gegenüber der am Almeria- und Wälschrieslingmoste beobachteten Jodsilbermenge eine praktisch zu vernachlässigende Grösse. Nur dann hätte man an merk-

1) In einer Südfrüchte-Handlung gekauft am 4. November 1901.

2) Von uns geschnitten, gepresst und sterilisirt in der Klosterneuburger Versuchsanstalt am 22. September 1902.

3) Uns im sterilisirten Zustande überlassen von der genannten Versuchsanstalt im October 1902.

4) Mittel aus zwei um 0,0001 *g* differirenden Bestimmungen.

5) Mittel aus zwei um 0,0006 *g* differirenden Bestimmungen.

lichere Mengen von Glycerin in Mosten zu denken, wenn man Grund hätte, anzunehmen, dass in den Beeren noch am Stocke beträchtlichere Mengen von Alkohol producirt werden, von dem sich der grössere Theil verflüchtigt oder anderweitig aus den Beeren verschwindet, während das correspondirende Glycerin der Hauptmenge nach intact bleibt.

Ein anderer Antheil des Most-Jodsilbers dürfte auf die Anwesenheit des Zuckers zurückzuführen sein. Wir haben früher gezeigt dass — allerdings bei Abwesenheit anderer Jodsilber liefernder Substanzen — 1 g Zucker im Durchschnitte 0,005 g AgJ erzeugt. Für die ungefähre Schätzung jenes Jodsilberantheiles, welcher dem Most-Zucker seine Entstehung verdankt, wird es gestattet sein, anzunehmen, dass eine Lösung von Zucker, welche — wie unsere Moste — nur sehr wenig andere Jodsilber liefernde Substanz enthält, annähernd so viel Jodsilber geben wird wie eine reine Zuckerlösung gleicher Concentration, und dass die gebildete Jodsilbermenge ungefähr proportional sein wird der Zuckerconcentration. Unter diesen Annahmen entsprechen dem Zucker in 5 cc des entgeisteten Almeriamostes 0,003 g, dem Zucker in 5 cc des entgeisteten Gutedel-Mostes 0,0037 g AgJ. Für den Wälschrieslingmost dürfen wir das Zuckerjodsilber auf 0,003 bis 0,004 g schätzen, obgleich wir bei diesem über keine Zuckerbestimmung verfügen.

Ziehen wir das Zucker-Jodsilber von dem Jodsilber aus 5 cc der entgeisteten Moste ab, so verbleiben beim Almeria-Moste 0,0104 g, beim Gutedelmoste 0,0011 g, beim Wälschriesling-Moste 0,0145 g AgJ, welches aus nicht flüchtigem Nichtzucker entstanden sein muss.

Der entsprechende Stoffantheil des Almeriamostes lässt sich, wie wir uns überzeugt haben, der Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether nicht entziehen.

Er kann somit auch nicht als Fett und ebensowenig als Vanillin, dessen Geruch nebenbei nicht zu bemerken war, angesprochen werden.

Wir halten es nicht für bedeutungslos, dass gerade jener Most, von welchem wir mit Bestimmtheit sagen können, dass er im Vollzustande eine minimale Menge Alkohol enthalten hat, nach der Entgeistung eine fast zu vernachlässigende Menge Jodsilber geliefert hat.

Wir müssen vorläufig die Frage, ob im entgeisteten Weine aus dem Moste stammende, von Glycerin und Zucker verschiedene, aber dennoch Jodsilber liefernde Substanzen in merklicher Menge vorhanden sind, und ob dieser Stoffantheil Mannit, beziehungsweise ein Isomeres ist,

offen lassen. Wir behalten uns jedoch vor, diese Angelegenheit weiter zu verfolgen.

### Darstellung der flüchtigen Jodide aus entgeistetem Weine.

Die mitgetheilten Versuchsergebnisse finden in gewissem Sinne eine Bestätigung in einer Beobachtung, die wir gelegentlich der präparativen Verarbeitung der aus 1 l eines Weines erhaltenen Extractivstoffe auf flüchtiges Jodid gemacht haben. In den auf 50 cc eingedampften Wein wurden unter Kühlung 71 g Jodwasserstoffgas eingeleitet und hieraus das Jodid durch Erhitzen und Destilliren gewonnen. Die Destillation wurde fortgesetzt, so lange noch Oeltröpfchen übergingen. Nach Beendigung der Operation zeigte sich im Kühlrohre ein harziger Beschlag. Zum Destillate wurde etwas Wasser hinzugefügt, das abgeschiedene schwere Oel behufs Entfernung des freien Jods mit etwas wässriger schwefliger Säure geschüttelt, mit Wasser säurefrei gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das trockene Jodid wog 8,2 g. Einer einmaligen fractionirten Destillation unter thunlichster Vermeidung der Ueberhitzung unterworfen, begann es bei 88° zu sieden und lieferte nachstehende Fractionen in den beigeschriebenen Mengen.

I.	bei 88—92°	5,3 g	oder	64,6 ‰	vom Gewichte des Jodids.
II.	« 92—100°	2,0 «	«	24,4 «	« « « «
III.	Rückstand	0,8 «	«	10,0 «	« « « «
	(Verlust 0,1 «).				

Gegen Ende der Destillation traten als Zeichen von Zersetzung Joddämpfe auf. Die erste Fraction war schwach, die zweite stärker braun gefärbt.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die flüchtigste Fraction aus fast reinem Isopropyljodid bestanden hat, für welches der Siedepunkt 88—89° angegeben ist. Die zweite Fraction konnte nach ihrem Siedepunkte ein Gemenge von Isopropyljodid und tertiärem Butyljodid gewesen sein. Letzteres siedet unter Zersetzung bei 98—99°. Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, dass auch dieser Antheil wesentlich aus Isopropyljodid bestanden und dass die höhere Siedetemperatur der gleichzeitige Effect der bei so kleinen Mengen Substanz schwer ganz zu vermeidenden Ueberhitzung und der Gegenwart der schwerer flüchtigen Substanzen des Rückstandes gewesen ist. Leider ging uns die zweite Fraction verloren, bevor wir eine Jodbestimmung ausführen konnten.

Der Rückstand war ein braunes, schmieriges Harz von ähnlicher Beschaffenheit wie jenes, das im Kühlrohr unseres Apparates bei Verarbeitung von Substanzen mit stärkerem Zuckergehalte auftrat. Es verdankte seine Entstehung vermuthlich der im Weinextracte vorhandenen Zuckermenge, welche, da ein ausgegohrener Wein vorlag, zwischen 0,1 und 1 g oder etwas mehr betragen mochte.

Aus dem letzten Versuche geht hervor, dass aus dem Weinextracte ein Jodid entstanden war, das zu 89 % aus secundärem Propyljodid, vielleicht von einer kleinen Menge tertiärem Butyljodid begleitet, bestand und zu 10 % aus minder flüchtigen Substanzen, die theils aus dem Zucker stammten, theils aus dem Mannit des Weines entstanden sein konnten.

Bei den in unserem oder in Dr. Stritar's Apparate herrschenden Temperaturverhältnissen kann sich vom schwer flüchtigen Antheile des Gesamtjodids nur ein minimaler Bruchtheil an der Bildung von Jodsilber betheiligen. Wenn es gestattet wäre, aus dem einen Falle einen generalisirenden Schluss zu ziehen, so wäre der positive Fehler in Folge der Bildung von Jodsilber aus dem Dampfe des wenig flüchtigen Jodids auf weit weniger als 10 % des gesammten Silberjodids zu veranschlagen.

---

Durch vorstehende Darlegungen und Versuche glauben wir erwiesen zu haben, dass das Jodidverfahren geeignet ist, sowohl in zuckerarmen als auch in süßen Weinen eine Gruppe von Bestandtheilen zu bestimmen, welche befähigt sind, mit Jodwasserstoff flüchtige Jodide und in unserem Apparate Jodsilber zu liefern. Da in dieser Gruppe das Glycerin in weit überwiegender Menge vertreten ist, darf sie als »Rohglycerin« und das Jodidverfahren in dieser Anwendung und seiner gegenwärtigen Form als eine brauchbare Methode zur Bestimmung des Rohglycerins bezeichnet werden. Auch das zur Zeit übliche Verfahren der Glycerinbestimmung in Weinen liefert ja blosse Rohwerthe. Dass die letzteren sich sehr viel weiter von der Wahrheit entfernen, als man allgemein annimmt, und dass die Ergebnisse unseres Verfahrens die vertrauenswürdigeren sind, geht unter Berücksichtigung des Vorhergehenden zur Genüge aus der

### Untersuchung von „Kalkglycerinen“ in Verbindung mit vergleichenden Bestimmungen des Glycerins in Weinen nach beiden Methoden

hervor, welche wir durchgeführt und in der nachfolgenden Tabelle übersichtlich zur Anschauung gebracht haben.

Die in der Spalte B der Tabelle mit einem Sternchen bezeichneten Zahlen wurden in ihrer überwiegenden Mehrzahl von Dr. Stritar mit seinem Apparate erhalten und uns zur Verfügung gestellt; alle übrigen Zahlen derselben Spalte wurden von unserem Apparate geliefert.

Die in der Spalte E mit (a) bezeichneten Zahlen wurden mittelst des in der k. k. allgemeinen Lebensmitteluntersuchungsanstalt in Wien bei der Analyse zuckerarmer Weine eingehaltenen Kalkverfahrens erhalten:

100 cc Wein, bis zur Syrupconsistenz eingedampft, werden mit so viel Calciumhydroxyd-Pulver vermengt, dass eine zerreibliche Masse entsteht, wiederholt mit Alkohol von 96 Volumprocent verrieben, jedesmal auf dem Wasserbad erwärmt und decantirt. Die decantirte alkoholische Flüssigkeit wird nach Abkühlen auf Zimmertemperatur mit 96procentigem Alkohol auf 100 cc gebracht und filtrirt. Von 80 cc des Filtrats wird der Alkohol abgedunstet, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit dem Spül-Alkohol auf 16 cc gebracht und mit Aether auf 40 cc aufgefüllt. Die dadurch erfolgte Abscheidung wird mindestens 12 Stunden absitzen gelassen, klar abgegossen, der anhaftende Rückstand mit Alkohol-Aether (1:1,5) nachgewaschen und die Hauptlösung sammt Spülflüssigkeit im weithalsigen Stöpselglas eingedunstet. Das zurückbleibende Product wird eine Stunde lang im Wasserbadtrockenschrank getrocknet, gewogen und das Gewicht durch Multiplication mit  $\frac{5}{4}$  auf 100 cc Wein umgerechnet.

Die mit (b) bezeichneten Zahlen wurden mittelst des streng eingehaltenen conventionellen Reichsverfahrens, die mit (c) bezeichneten Werthe mittelst des an genannter Lebensmitteluntersuchungsanstalt bei der Analyse von Süssweinen üblichen Kalkverfahrens, wie folgt, erhalten.

75 cc Süsswein werden im Kolben auf dem Wasserbade erwärmt, mit Calciumhydroxyd-Pulver bis zum Auftreten des „Kalkgeruchs“ versetzt, unter Nachspülen mit 96procentigem Alkohol in einen Messkolben von 300 cc gebracht und nach dem Erkalten bis zur Marke mit Alkohol aufgefüllt. 200 cc des Filtrats, entsprechend 50 cc Wein, werden zum dünnen Syrup abgedampft und dieser, wie oben für die Glycerinbestimmung nach dem Kalkverfahren (a) angegeben, verarbeitet. Die Umrechnung auf 100 cc Wein geschieht durch Multiplication des schliesslich zur Wägung gebrachten Productes mit  $\frac{5}{2}$ .

Zur Bestimmung des Rohglycerins in den gewogenen „Kalkproducten“ wurden dieselben in Wasser zu 50 cc gelöst und 5 cc der Lösung dem Jodidverfahren unterworfen. Der Rest der Lösung diente zur Aschen-, beziehungsweise Zuckerbestimmung. In keinem der von uns untersuchten Weine konnten Anzeichen der Gegenwart störender Mengen von Mannit beobachtet werden.



A. Bezeichnung des Weines	Ag J aus 10 cc Wein in g		Rohglycerin in 100 cc Wein in g		Differenz des Roh- glycerins des Jodid- und des Kalkverfahrens		Im Kalkproducte		
	B Einzelbestim- mungen	C. Mittel	D. Jodid- ver- fahren	E. Kalk- ver- fahren	F. in Grammen	G. in Procenten des Werthes unter D.	Procente Roh- glycerin, er- mittelt nach dem Jodid- verfahren.	Procente Asche	Procente Invert- zucker
Kremser 1897 (Reinhete)	0,1561	0,1561	0,611	0,618 (a)	— 0,007	— 1,1	72,5	5,5	—
Klosterneuburger Riesling 1900	0,2462 0,2474	0,2468	0,967	0,960 (a)	+ 0,007	+ 0,7	76,9	4,3	—
Rothwein aus Portugieser- trauben 1900	0,2735 0,2744	0,2739	1,073	0,912 (a)	+ 0,161	+ 15,0	—	—	—
Wälschriesling 1900	0,2719 0,2691*	0,2701	1,058	0,955 (a)	+ 0,103	+ 9,7	—	—	—
Sylvaner 1900	0,2257 0,2263*	0,2260	0,885	0,833 (a)	+ 0,052	+ 5,9	—	—	—
Rothgipfler 1900	0,2608 0,2605*	0,2606	1,022	0,788 (a)	+ 0,234	+ 22,9	—	—	—
Moorer	0,2288* 0,2300*	0,2294	0,899	0,791 (b)	+ 0,108	+ 12,0	82,9	3,6	—
Süsswein a. (Rosinenwein)	2 × 0,1270 2 × 0,1263*	0,2533	0,993	1,11 (c)	— 0,117	— 11,8	58,5	15,6	—
Süsswein b. (Rosinenwein)	2 × 0,1054	0,2108	0,826	1,14 (c)	— 0,314	— 38,0	55,4	—	5,0

Aus der Tabelle ist vor Allem zu entnehmen, dass beim Kalkverfahren stets sehr erhebliche Verluste an Glycerin eingetreten sind, welche durch das mit gewogene Nichtglycerin nicht ausgeglichen erscheinen. Bei den zuckerarmen Weinen blieb die Summe von Glycerin und Nichtglycerin bis auf einen Fall unter sieben hinter dem Jodidglycerin zurück. Die Unterschiede schwanken innerhalb sehr weiter Grenzen von rund 1 bis 23 % des Jodidglycerinwerthes. Die Kalkproducte enthielten im günstigsten Falle, das heisst bei Anwendung des Reichsverfahrens bloss rund 83 % ihres Gewichtes an Rohglycerin. Dabei zeigten sie keine abnorm hohen Aschengehalte.

Noch weniger wie bei den zuckerarmen war bei den von uns bearbeiteten süssen Weinen die Zusammensetzung der Kalkproducte darnach angethan, auch nur den allerbescheidensten Ansprüchen des Analytikers zu genügen. Neben einem Rohglyceringehalte von 59 und 55 % wiesen sie einen Aschengehalt von 16 %, beziehungsweise einen Zuckergehalt von 5 % auf. Bei den Süssweinen ergab das Kalkverfahren trotz der enormen Glycerinverluste in Folge der Gegenwart sehr grosser Mengen von Nichtglycerin um 12 bis 38 % mehr »Rohglycerin« als das Jodidverfahren.

In einem Falle — beim Moorer Weine — sind wir, ohne eine erschöpfende Untersuchung in dieser Richtung zu beabsichtigen, den

### Ursachen des bei Anwendung des Reichsverfahrens auftretenden Glycerinverlustes

nachgegangen.

100 cc dieses Weines, bei welchem das Jodidverfahren 0,899 g Rohglycerin in 100 cc ergeben hatte, wurden auf dem Wasserbade bis auf 10 g abgedampft, noch heiss mit 10 cc heisser Baryumchloridlösung versetzt, in einen Messkolben gespült, nach dem Erkalten auf 50 cc gebracht und nach gutem Mischen absetzen gelassen. Je 5 cc der klaren Lösung, entsprechend 10 cc Wein, lieferten, unserem Verfahren unterworfen, 0,2276 und 0,2273 g, im Mittel 0,2274 g AgJ. Dies ergibt für 100 cc Wein 0,891 g Glycerin oder einen Verlust von 0,008 g.

100 cc desselben Weines wurden bis auf 10 g abgedampft, mit 1 g feinen Quarzsandes und 5 cc 40procentiger Kalkmilch auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene gebracht und genau nach der Reichsmethode mit Alkohol von 96 Volumprocent extrahirt. 80 cc der alkoholischen Lösung wurden auf dem Wasserbade unter Vermeidung des Kochens eingedampft, mit Wasser aufgenommen, auf 100 cc gebracht und bis auf 30 cc destillirt. Von dem auf 50 cc gebrachten Destillationsrückstande wurden je 5 cc, entsprechend 8 cc Wein, dem Jodidverfahren unterworfen. Bei zwei Bestimmungen wurden 0,1538 und 0,1540,

im Mittel 0,1539 g AgJ erhalten. Hieraus berechnen sich für 100 cc Wein 0,754 g Rohglycerin, oder 0,145 g weniger als er ursprünglich enthalten hat.

Derselbe Wein hatte nach vollständig durchgeführtem Reichsverfahren in 80 cc 0,6330 g Glycerin ergeben. Dieses wurde in Wasser gelöst und auf 50 cc gebracht. 5 cc dieser Lösung ergaben mittelst des Jodidverfahrens 0,1337 g AgJ. Hieraus berechnet sich für 100 cc Wein 0,654 g Glycerin oder ein Verlust von 0,245 g, der durch mit gewogenes Nichtglycerin, für 100 cc Wein 0,137 g, nur zum Theile ausgeglichen wurde.

Setzen wir die im Weine ursprünglich vorhanden gewesene, durch die Jodidmethode angezeigte Menge Rohglycerin gleich 100, so vertheilen sich die in den einzelnen Stadien des Reichsverfahrens eingetretenen Verluste folgendermaassen:

Das Eindampfen des Weines bis zu 10 cc ergab einen	
Verlust von . . . . .	0,9 ‰;
Abdampfen fast zur Trockene nach Zusatz von	
Kalk, Extrahiren mit Alkohol und Abdampfen	
der alkoholischen Lösung einen solchen von .	15,3 ‰;
Die Behandlung des Rückstandes der alkoholischen	
Lösung mit Alkohol-Aether, Abdunsten desselben	
und einstündiges Trocknen einen solchen von .	11,1 ‰;
Der Gesamtverlust an ursprünglich vorhandenem	
Weinglycerin stellt sich in diesem Falle auf .	27,3 ‰.

Diese Zahlen stehen im Widerspruche mit den Versuchsergebnissen von J. Moritz<sup>1)</sup>, der auf Grund von Beobachtungen an Lösungen von reinem Glycerin die bezüglichen Verluste in gleicher Reihenfolge wie oben mit 2,4, 1,9 und 1,4 ‰ angibt. Allerdings ist es fraglich, ob diese Beobachtungen ohne Weiteres auf die bei der Weinglycerinbestimmung obwaltenden Umstände übertragen werden dürfen.

Die neue Methode der Glycerinbestimmung in Weinen empfiehlt sich gegenüber der älteren nicht bloss, was den Ausschlag geben muss, durch ihre grössere Zuverlässigkeit sondern auch durch die Raschheit und Bequemlichkeit ihrer Durchführung.

Die Vorbereitung des Weines liesse sich mit der Bestimmung des Alkohols vereinigen. Die Operation im Jodidapparate erfordert, falls man nur einigermaassen eingeübt ist, kaum eine Beaufsichtigung. Es verschlägt daher wenig, ob sie, wie bei zuckerarmen Weinen, 2 1/2 oder,

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 35, 386 (1896).

wie bei Süsswein, 4 Stunden beansprucht. In der Stritar'schen Form nimmt der Apparat nur einen kleinen Raum ein. Es können somit ohne Schwierigkeit auch mehrere Bestimmungen neben einander vorgenommen werden. Im Falle der Wägung lässt sich die Behandlung des Jodsilbers durch Verwendung der Stritar'schen Kunstgriffe auf etwa eine Stunde zusammendrängen. Entschidet man sich für die Titration, so gewinnt man allerdings mit einer kleinen Einbusse an Genauigkeit noch weiter an Zeit.

Das Jodidverfahren scheint jedoch theurer zu sein als das Kalkverfahren. Die Auslagen für Jodwasserstoff und Silbernitrat für jede Bestimmung stellen sich zur Zeit auf ungefähr 1 M. 35 Pf. Für rein wissenschaftliche Zwecke kommt dies allerdings kaum in Betracht, wohl aber für die im Dienste des Weinverkehrs auszuführenden Massenanalysen. Diese Schwierigkeit verschwindet jedoch, wenn man sich auf die Regenerirung des Jods und des Silbers aus den Abfällen einrichtet. Bei stärkerer Verwendung der Methode wird sich vielleicht auch ein Modus der Rückleitung der Jodabfälle an jene chemischen Fabriken finden lassen, welche die Jodwasserstoffsäure liefern.

### **Zusammenfassung.**

Das Jodidverfahren der Glycerinbestimmung wurde in allen seinen Theilen beschrieben und durch Beleganalysen von reinem Triacetin und wässriger Glycerinlösung bekannten Gehaltes als sehr brauchbar darge-  
gethan.

Es wurde die Arbeitsweise für die Anwendung des neuen Verfahrens zur Bestimmung des Rohglycerins in zuckerarmen und in süssen Weinen angegeben.

Bei Einhaltung derselben beeinträchtigt von den Bestandtheilen normaler Naturweine bloss das Isobutylenglykol die Glycerinbestimmung. Nach allem, was über das letztere bekannt ist, tritt es jedoch als Gährungsproduct dem Glycerin gegenüber quantitativ sehr stark zurück.

Grössere Mengen von Mannit, welche jedoch in normalen Weinen nicht vorkommen, schliessen die Anwendung des Jodidverfahrens aus.

Es wurden Beobachtungen angeführt, welche das Auftreten kleiner Mengen von Mannit als Mostbestandtheil möglich erscheinen lassen. Diese Frage bleibt jedoch noch offen.

Invertzucker erzeugt zwar im Jodidapparate bei Abwesenheit von Glycerin eine kleine Menge Jodsilber, aber bei Gegenwart von Glycerin wird der dadurch erzeugte Fehler erwiesenermaassen durch einen entgegengesetzten gleich grossen compensirt.

Die übrigen Weinbestandtheile kommen für die Anwendung der Methode nicht in Betracht, zum Theil, weil sie keine flüchtigen Jodide liefern, zum Theil, weil sie im Weine immer nur in verschwindend kleinen Quantitäten auftreten.

Vergleichende Bestimmungen des Rohglycerins nach dem neuen und alten Verfahren im Vereine mit der Prüfung der Producte des letzteren mittelst der Jodidmethode zeigen auf's Neue die Unzulänglichkeit des Kalkverfahrens, insbesondere bei Süssweinen.

Das aus einem Wein-Extracte dargestellte Rohjodid bestand nach seiner Siedetemperatur zu 89  $\frac{0}{100}$  entweder ganz oder grösstentheils aus Isopropyljodid und in letzterem Falle aus einer zurücktretenden Menge von tertiärem Butyljodid und zu 10  $\frac{0}{100}$  aus einem schwer flüchtigen harzigen Jodproducte. Letzteres, vorwiegend aus dem Zucker des Weines stammend, kann sich wegen seiner geringen Dampftension nur zu einem sehr kleinen Betrage an der Bildung des Jodsilbers im Jodidapparate betheiligen.

---

Die Beurtheilung der Weine gründet sich zur Zeit, soweit dabei das Glycerin in Betracht kommt, auf Ermittlungen, welche nach dem Kalkverfahren vorgenommen werden. Dieses liefert jedoch, wie wir gezeigt haben, Werthe, welche von den richtigeren des Jodidverfahrens zumeist stark abweichen. Hieraus folgt die Ungleichwerthigkeit beider Bestimmungsarten als Hilfsmittel der Weinbeurtheilung. Das Jodidverfahren wird zu diesem Zwecke erst dann herangezogen werden dürfen, wenn es bei möglichst vielen, gut definirten Naturweinen zur Bestimmung des Glyceringehaltes, sowie der Mengenverhältnisse zwischen Glycerin und anderen Gährungsproducten, beziehungsweise Glycerin und Extract,

verwendet worden sein wird. Diese Arbeit wird um so rascher und gründlicher gethan sein, je mehr Forscher sich an ihr betheiligen. Wir würden es selbstverständlich sehr gerne sehen, wenn insbesondere die Wein-Versuchs- und -Untersuchungs-Anstalten, welche sich ja einwandfreies Untersuchungsmaterial leichter, vollständiger und systematischer verschaffen können als etwa wir, unser Verfahren auf seine Brauchbarkeit prüfen und möglichst ausgiebig vorerst zu gedachtem Zwecke benutzen wollten.

Hingegen möchten wir uns, wie bereits angedeutet, vorbehalten, das Jodidverfahren zur Glycerinbestimmung auch bei Gegenwart merklicher Mannitmengen möglich und eventuell vom Isobutylenglykol unabhängig zu machen. Sollte dies gelingen, dann wird namentlich für rein wissenschaftliche Zwecke eine exacte Glycerinbestimmung in Gährungsproducten geschaffen sein.

Schon in seinem gegenwärtigen Zustande wird sich unser Verfahren zur Lösung gewisser Fragen auf dem Gebiete des Hefe-Stoffwechsels mit Nutzen verwenden lassen. An einige dieser Probleme möchten wir selbst herantreten. Das hier beschriebene Verfahren der Glycerinbestimmung ist selbstverständlich in seiner Anwendbarkeit nicht auf den vorliegenden Fall beschränkt. Insbesondere möchten wir uns bei dieser Gelegenheit das Studium des Verseifungsvorganges bei Fetten und des Ranzigwerdens der Fette mittelst der neuen Methode vorbehalten. Die bezüglichen Versuche sind bereits weit vorgeschritten.

---

Wir möchten unsere Abhandlung nicht schliessen, ohne jenen Herrn, welche uns durch Hergabe von Material und anderweitig gefördert haben, unseren wärmsten Dank auszusprechen. Es sind dies insbesondere Herr Director Hofrath Dr. L. Roesler, Herr Adjunkt W. Seifert an der k. k. chemisch-physiologischen Versuchsstation für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg und Herr L. Weigert, Director und Professor an der k. k. höheren Lehranstalt für Wein- und Obstbau in Klosterneuburg.

---