Mikrobestimmungen von Glycerin, 2,3-Butylenglycol und Milchsäure in Wein durch Verdampfen bezw. durch Dampfdestillation : Vortrag gehalten am 27. Juni 1931 an der Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker in Bern

Autor(en): **Fellenberg, Th. von**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **22 (1931)**

Heft 4

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-983909

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Mikrobestimmungen von Glycerin, 2,3-Butylenglycol und Milchsäure in Wein durch Verdampfen bezw. durch Dampfdestillation.

Vortrag, gehalten am 27. Juni 1931 an der Jahresversammlung des Schweiz. Vereins analytischer Chemiker in Bern.

Von Dr. Th. von FELLENBERG.

Glycerin.

Eine Glycerinbestimmung durch Verdampfung des Glycerins durchzuführen, mag auf den ersten Blick etwas gewagt erscheinen; denn Glycerin ist ein sehr schwer flüchtiger Körper. Bei 760 mm Druck beträgt sein Siedepunkt 290°, bei 20 mm 182,2° und bei 10 mm immer noch 167,2°[1]). Nach *C. von Rechenberg*[2]) beträgt der Partialdruck der Dampfkomponenten Wasser und Glycerin bei einer Destillationstemperatur von 143,96°, für Wasser 3036,9 mm und für Glycerin 3,00 mm. Der Gehalt des Dampfgemischs an Glycerin beträgt dann 0,475 Gewichtsprozent oder 0,093 Molekularprozent.

Es ist trotz dieser geringen Flüchtigkeit des Glycerins schon wiederholt versucht worden, diesen Körper durch Destillation im Wein zu bestimmen. Vor einigen Jahren haben *L. Ferré* und *J. Bourges*[3]) eine solche Methode mit entsprechender Apparatur beschrieben, welche sich auf ältere Arbeiten von *Bordas* und *Raczkowski*, von *Nicloux* und von *Pozzi-Escot*[4]) stützt. Während die früheren Autoren die Destillation im Vakuum bei 100° vornehmen, verwenden *Ferré* und *Bourges* eine Vakuum-Wasserdampfdestillation bei weit höherer Temperatur. Nachdem der Wein mit Baryt und Alkohol von den hauptsächlichsten Säuren und vom Zucker befreit ist, und der Ueberschuss an Baryt und der Alkohol entfernt sind, wird eine Menge, welche 5 cm³ Wein entspricht, in den vorgeschriebenen Apparat gebracht und nach Abtreiben des Alkohols einer Destillation unterworfen, wobei während einer Stunde bei einer Temperatur von 120° und dem Vakuum einer Wasserstrahlpumpe 200 cm³ Flüssigkeit übergehen. 50 cm³ des Destillats werden sodann mit 10 cm³ konz. Schwefelsäure und 10 cm³ $\frac{n}{5}$-Kaliumbichromat während 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, um das Glycerin zu verbrennen; der Ueberschuss des Bichromats wird zurücktitriert und aus dem Bichromatverbrauch das Glycerin berechnet.

---

[1]) *C. von Rechenberg*, Theorie der Gewinnung und Trennung der ätherischen Oele durch Destillation, S. 516. Selbstverlag von Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig, 1910.

[2]) Loc. cit. S. 347.

[3]) Chimie et Industrie, **19**, No. 4, 775.

[4]) Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist., **30**, 743.

Ich habe diese Methode nicht nachgeprüft; sie erfordert eine äusserst komplizierte und kostspielige Apparatur und ist sehr zeitraubend. Durch Ausarbeitung einer Mikromethode gelang es, auf viel einfachere Weise als *Ferré* und *Bourges* zum Ziele zu gelangen.

Das Abtreiben des Glycerins mit Wasserdampf nehme ich bei gewöhnlichem Druck vor. Der vorbehandelte und eingedampfte Wein befindet sich in einem Reagensglas und dieses taucht in ein auf ca. 115° erhitztes Chlorcalciumbad ein und zwar nahezu bis zum obern Rand, um Kondensation des Glycerins zu vermeiden. Der Wasserdampf wird durch ein unten verjüngtes Rohr eingeleitet, welches bis 1,5 cm über den Boden in das Reagensglas eintaucht. Die Verdampfung dauert 20 Minuten; die verdampfte Wassermenge beträgt ungefähr 130 cm^3.

Bei diesem Verfahren wird nicht das Destillat aufgefangen und verbrannt; die Lösung wäre dazu viel zu verdünnt. Ich spreche daher auch nicht von einer Destillation, sondern von einer Verdampfung. Von zwei Proben des vorbehandelten, entgeisteten Weins wird die eine der Dampfbehandlung unterworfen und so das Glycerin entfernt. Werden dann beide Proben mit Bichromat-Schwefelsäure verbrannt, so entspricht die Differenz im Bichromatverbrauch im grossen Ganzen dem entwichenen Glycerin. Wie wir später sehen werden, wird so allerdings noch ein weiterer Körper mitbestimmt.

Die Verbrennungsgleichung des Glycerins lautet:

$$2\ C_3H_8O_3 + 7\ O_2 = 6\ CO_2 + 8\ H_2O$$

Somit entsprechen 14000 cm^3 n-Bichromat 92,06 g Glycerin oder 1 cm^3 $\frac{n}{10}$-Bichromat entspricht 0,658 oder rund 0,66 mg Glycerin.

Folgender Versuch zeigt, dass das Glycerin bei den von uns angewendeten Versuchsbedingungen wirklich vollständig verbrennt.

Das verwendete, reine Glycerin hatte ein spez. Gewicht von 1,2288 bei 15°, bezogen auf Wasser von 15°. Nach der Tabelle von *Gerlach*[5]) entspricht dies einem Gehalt von 85,82 %. Man stellte sich eine Lösung von passender Verdünnung her und verbrannte je 2,5 cm^3 davon mit 5 cm^3 0,2 n-Bichromat und 10 cm^3 konz. Schwefelsäure. Man fand bei Benutzung des Faktors 0,66 : Ber. 5,17 mg Glycerin, Gef. 5,14 mg. Bei Benützung des theoretischen Faktors 0,658 würden sich 5,12 mg ergeben haben. Die Berechnung des Glyceringehaltes durch Verbrennung gilt somit praktisch dasselbe Resultat wie aus dem spezifischen Gewicht.

Wir gehen für unsere Glycerinbestimmungen meist von 0,2 oder 0,25 cm^3 Wein aus. Die zur Bestimmung gelangende Glycerinmenge beträgt somit bei einem Wein mit 10 g Glycerin im Liter 2 oder 2,5 mg.

Ueber die Flüchtigkeit des Glycerins mit Wasserdampf bei verschiedenen Temperaturen geben folgende Versuche Auskunft.

---

[5]) *Lunge*, chem. techn. Untersuchungsmethoden.

Als Ausgangsmaterial diente eine Glycerinlösung von 2,07 mg in je 0,2 cm³. Es wurden je 0,2 cm³ der Lösung in Reagensgläser gebracht und in Chlorcalciumbäder verschiedener Konzentration vom Siedepunkt 105, 110 und 115° gebracht und ein starker Wasserdampfstrahl eingeleitet. Die Verdampfungszeit betrug überall 10 Minuten. Die Rückstände wurden mit Bichromat-Schwefelsäure verbrannt und so das noch vorhandene Glycerin bestimmt. Durch Subtraktion von 2,07 mg erhielt man das verdampfte Glycerin. Man fand:

	bei 105°	bei 110°	bei 115°
Noch vorhandenes Glycerin in mg	0,86	0,092	0,0066
Verdampftes Glycerin in mg . .	1,21	1,97	2,063
Verdampftes Glycerin in % . . .	58,5	95,5	99,7

Eine weitere Versuchsreihe sollte zeigen, mit welcher Geschwindigkeit das Glycerin bei einer konstant gehaltenen Temperatur von 115° verdampft. Man verwendete hier ein Glycerin, welches von einer Glycerinbestimmung in Weisswein nach der Methode des Schweiz. Lebensmittelbuchs erhalten wurde. Man hatte 6,89 g Glycerin im Liter gefunden. Das Glycerin wurde wieder auf das ursprüngliche Volumen des Weins aufgefüllt und je 0,2 cm³ davon verwendet, welche 1,378 mg Glycerin enthalten sollten. Die direkte Verbrennung ergab jedoch nur 1,20 mg. Nach der Verdampfung fand man:

Verdampfungszeit in Minuten:	1	2	3	5	7,5	10	12,5	15
Noch vorhandenes Glycerin in mg .	0,955	0,654	0,481	0,297	0,158	0,112	0,112	0,112
Verdampftes Glycerin in mg . . .	0,245	0,546	0,719	0,903	1,042	1,08	1,08	1,08
In % des verdampften Anteils . .	22,6	50,6	65,7	83,9	96,9	100	100	100

Der flüchtige Anteil ist hier bereits nach 10 Minuten entfernt. Was übrigbleibt, scheinbar 0,112 mg Glycerin = 9,3 % des Gesamten, ist eine nicht flüchtige Verunreinigung. Der wirkliche Glyceringehalt beträgt demnach 1,088 mg oder 79,0 % des berechneten. Das nach der Methode des Lebensmittelbuchs gewogene Glycerin ist somit durchaus nicht rein; es besteht in unserm Fall aus 79 % Glycerin, 9,3 % einer nicht flüchtigen Verunreinigung und 11,7 % Wasser. In jedem Fall wird es wieder etwas anders zusammengestellt sein.

Unsere Versuche zeigen, dass wir auf die Temperatur von 115° gehen müssen, um in verhältnismässig kurzer Zeit ein quantitatives Abtreiben des Glycerins zu ermöglichen und dass nach 10 Minuten bereits nahezu alles Glycerin entfernt ist. Die zweite Versuchsreihe ergibt ebenfalls nach 10 Minuten einen glycerinfreien Rückstand; hier ist die Glycerinmenge etwas niedrig. Wir werden, um allen Fällen der Praxis gerecht zu werden, die Verdampfungszeit von 15—20 Minuten einhalten müssen; sicherer sind 20 Minuten, da das Glycerin in Gegenwart anderer Stoffe sich etwas weniger leicht verdampfen lässt als in reinen Lösungen.

Es wäre nicht ratsam, den Wein als solchen in ungereinigtem Zustand zu verwenden, weil dabei die gesamten Extraktivstoffe verbrannt werden

müssten. Es wäre zudem zu befürchten, dass gewisse Umsetzungen bei der Erhitzung eintreten könnten, welche die Genauigkeit der Bestimmung beeinträchtigen müssten. Bei Süssweinen wäre ein solches Missverhältnis zwischen dem Glycerin und den übrigen Extraktivstoffen vorhanden, dass die Methode überhaupt versagen müsste, wie uns einige Vorversuche zeigten. Ferner ist es unbedingt nötig, den Wein in neutralisiertem Zustand zu verdampfen, weil sonst ausser dem Glycerin auch die Milchsäure übergehen würde.

Die Reinigung nahm ich entweder mit Calciumhydroxyd oder mit Bariumhydroxyd und Alkohol vor, ähnlich wie *Ferré* und *Bourges*. Bald kam ich dazu, auch Aether zur Reinigung mitzuverwenden. Bei gewöhnlichem Wein genügt es, den auf ein kleines Volumen eingedampften Wein mit dem Erdalkalihydroxyd in geringem Ueberschuss zu versetzen, so dass eine alkalische Reaktion entsteht und dann mit Alkohol zu extrahieren. Bei Süsswein muss ein starker Ueberschuss des basischen Mittels genommen werden, damit auch der Zucker gebunden wird.

In einem griechischen Rotwein, Santa Maura, wurde nach der Methode des Lebensmittelbuchs 8,0 g nach der Mikromethode nach 15 Minuten langem Verdampfen 7,9 und nach 20 Minuten langem 8,1 g Glycerin im Liter gefunden. Die Reinigung war hier durch Alkalischmachen mit Baryt und Fällen mit Alkohol-Aether vorgenommen worden.

Derselbe Wein wurde nun durch Zusatz von je 0,1 g Traubenzucker und 0,1 g Fruchtzucker in einen Süsswein umgewandelt und gleich behandelt. Die erhaltenen Werte waren vorerst noch unsicher, da noch viel Zucker in der gereinigten Lösung war. Durch Ersatz der kleinen Barytmenge durch 0,1 g Calciumhydroxyd fand man nach 15 Minuten langem Erhitzen 7,1, nach 20 Minuten langem 7,9 g im Liter, also ungefähr den richtigen Wert. Der Versuch befriedigte aber noch nicht, da auch hier noch ziemlich viel Nichtglycerin in der gereinigten Lösung war. Es verbrauchte 3,5 mal mehr Chromsäure als das Glycerin selbst. Durch Verwendung von 2 g Calciumhydroxyd auf 1 cm^3 Wein kam man zu völlig befriedigenden Resultaten.

Diesmal wurden vor der Verdampfung 5,28, nach der Verdampfung 2,38 cm^3 $\frac{n}{10}$-Bichromat verbraucht. Es wurden 8,0% Glycerin gefunden, wie in dem ursprünglichen Wein.

Die Uebereinstimmung zwischen der Methode des Lebensmittelbuchs und der Mikromethode war übrigens nicht stets so gut, wie hier. So ergab ein Neuenburger Weisswein nach der offiziellen Methode 5,3, nach der Mikromethode 6,5 g Glycerin im Liter. Da, wie erwähnt, das, was man nach der offiziellen Methode als Glycerin wägt, nicht reines Glycerin ist, so können wir eine genaue Uebereinstimmung auch dann nicht erwarten, wenn unsere Methode genau ist, was übrigens erst noch bewiesen werden muss.

Auf eine Reihe von Versuchen mit verschiedenen Weinen, welche die Destillationszeit betreffen, will ich nicht näher eingehen. Man verdampfte jeweilen bei zwei Parallelproben 15 und 20 Minuten lang und fand bald denselben Wert, bald nach 20 Minuten langem Erhitzen etwas mehr, so dass diese Zeitdauer definitiv anzuwenden ist.

Einige Süssweine, für deren Echtheit übrigens keine Garantie besteht, ergaben folgende Werte:

Malaga 5,3, Oporto 5,5, Samos 5,6, Mistella 3,5 g im Liter.

Hiermit sind wir nun im Prinzip zu einer einfachen Glycerinbestimmung gelangt, welche ihrem Wesen nach dieselben Resultate geben muss, wie die Methode von *Ferré* und *Bourges*. Sie ist unabhängig vom Extraktgehalt und gibt gleichmässige Resultate bei gewöhnlichen Weinen und Süssweinen. Ob die Methode aber ganz genau ist, ob keine andern schwer flüchtigen Verbindungen ausser Glycerin bestimmt werden, geht aus den bisherigen Versuchen nicht hervor. Es zeigte sich in der Folge, dass tatsächlich ein weiterer Weinbestandteil teilweise mitbestimmt wird, das 2,3-Butylenglycol. Bevor wir die Versuche besprechen, welche zur Ausschaltung dieses Körpers bei der Glycerinbestimmung führten, müssen wir uns mit dem Glycol selbst befassen.

2,3-Butylenglycol, $CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}-CH_3$

Unter den bekannten Weinbestandteilen steht zwischen den einwertigen Alkoholen und dem dreiwertigen Alkohol Glycerin noch ein zweiwertiger Alkohol, das 2,3-Butylenglycol, ein von *Neuberg* und *Nord*[6]) entdecktes, von *Pritzker* auch im Wein aufgefundenes Gärungsprodukt, über welches uns ja *Pritzker* vor einem Jahr in Lugano unterrichtet hat. Nach *Pritzker* soll das Butylenglycol die Glycerinbestimmung nach der Methode des Lebensmittelbuches nicht beeinflussen. Ob unsere Mikrobestimmung beeinflusst wird, hängt ganz von der Flüchtigkeit des Butylenglycols unter unsern Versuchsbedingungen ab.

Vorerst suchte ich das Butylenglycol aus dem Wein zu isolieren und seine Verbrennungsgleichung aufzustellen. Da, wie spezielle Versuche zeigten, bereits Glycerin in Aether spurenweise löslich ist, muss unser Glycol noch löslicher sein, es muss auch in dieser Eigenschaft zwischen den einwertigen und dreiwertigen Alkoholen stehen. Ich ging daher darauf aus, es durch Aetherextraktion aus dem Abdampfrückstand des Weines zu gewinnen. Beim Eindampfen des Weines verflüchtigt sich etwas Butylenglycol; man nahm das Abdampfen auf dem Wasserbad vor, um die Temperatur nicht zu hoch gehen zu lassen und konzentrierte nicht allzuweit.

[6]) Ber. 52, 1919, 2248.

2,4 Liter griechischer Weisswein wurden unter Zusatz von Calciumcarbonat auf dem Wasserbad auf 250 cm^3 eingedampft und der Rückstand mit etwas Soda versetzt, um leicht alkalische Reaktion zu erhalten. Man verknetet mit 400 g wasserfreiem Natriumsulfat und lässt erkalten. Nach $^1/_2$—1 Stunde ist ein halbfester Kuchen entstanden, der sich von Hand zerbröckeln lässt. Man füllt ihn in eine weite, unten ausgezogene Glasröhre und extrahiert ungefähr 10 mal mit Aether. Nach dem Abdestillieren des Aethers bleiben etwas mehr als 2 g eines gelben, öligen Rückstandes, welcher im Schwefelsäurebad destilliert wird. Man erhält 0,85 g Destillat, welches bei nochmaligem Destillieren in einer Ausbeute von 0,70 g bei einem Barometerdruck von 718,4 mm bei 181—182° (korr.) übergeht, was bei Normaldruck ungefähr 183,5—184,5° entsprechen dürfte. Nach der Literatur liegt der Siedepunkt des 2,3-Butylenglycols bei 184°. Unser Destillat ist eine farblose, viscöse Flüssigkeit von süssem Geschmack mit bitterm Beigeschmack nach Röstprodukten.

Die Chromsäureverbrennung ergab einen Sauerstoffverbrauch von nahezu 5 Atomen Sauerstoff (genau 4,9) pro Molekül Butylenglycol.

Je 7,2 mg Butylenglycol verbrauchten 7,79 cm^3 $\frac{n}{10}$ Bichromat. Ber. für 5 Atome Sauerstoff: 8,00 cm^3.

Der kleine Minderverbrauch an Bichromat dürfte von aufgenommenem Wasser herrühren. Es entspricht somit 1 cm^3 $\frac{n}{10}$-Bichromat 0,9 mg 2,3-Butylenglycol.

Die vollständige Verbrennung des Butylenglycols zu Kohlensäure und Wasser würde 11 Atome Sauerstoff erfordern. Unsere Zahlen stimmen jedoch auf folgende Verbrennungsgleichung:

$$2\ C_4H_{10}O_2 + 5\ O_2 = 3\ CH_3COOH + 2\ CO_2 + 4\ H_2O.$$

Es entstehen demnach aus 2 Molekülen 2,3-Butylenglycol 3 Moleküle Essigsäure.

Dass die Verbrennung wirklich in diesem Sinn verläuft, liess sich durch Bestimmung der entstehenden Essigsäure nachweisen.

23 mg Glycol wurden in 0,5 cm^3 Wasser gelöst, mit 0,15 g fein gepulvertem Kaliumbichromat und 1 cm^3 konz. Schwefelsäure versetzt und vorsichtig erwärmt. Nun wurde mit 10 cm^3 verdünnt und die Essigsäure sorgfältig bis auf ungefähr 1,5 cm^3 abdestilliert und das Destillat mit $\frac{n}{10}$-NaOH titriert. Das Destillat wurde nun mit einem kleinen Ueberschuss von $\frac{n}{10}$-H_2SO_4 wieder angesäuert, auf 20 cm^3 verdünnt und davon genau 10 cm^3 abdestilliert und titriert. Nach *Wiegner*[7]) gehen von einer verdünnten Essigsäure beim Abdestillieren des halben Volumens 36,6% über. Man fand folgende Zahlen:

Essigsäure im 1. Destillat ber. 3,93 cm^3 $\frac{n}{10}$, gef. 3,45 cm^3 $\frac{n}{10}$
Essigsäure im 2. Destillat ber. 1,26 cm^3 $\frac{n}{10}$, gef. 1,35 cm^3 $\frac{n}{10}$.

[7]) Diese Mitt., **10**, 156, 1919.

Der kleine Verlust im ersten Destillat ist verständlich; denn es gelingt auf die erwähnte Weise nicht, die Essigsäure quantitativ überzutreiben. Das Resultat zeigt aber deutlich, dass wirklich 3 Moleküle Essigsäure auf 2 Moleküle Butylenglycol entstanden sind. Das Resultat der 2. Destillation beweist, dass es sich wirklich um Essigsäure handelt.

Es wurde nun versucht, das Butylenglycol mikrochemisch zu bestimmen. Ein Körper, der bei über 180° siedet, muss bei sorgfältiger Destillation mit Fraktionieraufsatz so gut wie vollständig im Rückstand bleiben; er muss sich auf diese Weise anreichern lassen. Aus dem Rückstand wird er um so besser mit Wasserdampf überzutreiben sein, je höher die Destillationstemperatur gewählt wird.

Ein Vorversuch sollte uns über die Flüssigkeit des Butylenglycols mit Wasserdampf orientieren. 50 cm^3 griechischer Weisswein wurden mit einem Fraktionieraufsatz sorgfältig bis auf 8 cm^3 abdestilliert und dieser Rest bei einer Badtemperatur von 115° der Dampfdestillation unterworfen. Man destillierte 2 mal 200 cm^3 ab und verbrannte je 1 cm^3 der Destillate mit Chromsäure. Ferner wurde eine 1%ige Glycerinlösung in gleicher Weise destilliert und auch hier 1 cm^3 Destillat verbrannt. Man fand bei dem Wein in der 1. Fraktion 0,44, in der 2. Fraktion 0,16 und beim Glycerin ebenfalls 0,16 cm^3 $\frac{n}{10}$ Bichromat auf 1 cm^3 Flüssigkeit. Daraus geht hervor, dass das sämtliche Butylenglycol sich in der 1. Fraktion befindet, während die 2. nur noch Glycerin enthält. Aber auch die 1. Fraktion muss ebensoviel Glycerin enthalten, wie die 2.; somit entfallen auf das Butylenglycol nur 0,44—0,16 = 0,28 cm^3, entsprechend 0,253 mg, also 50,6 mg auf 50 cm^3 Wein bezw. 1,01 g pro Liter Wein.

Die mit dem Butylenglycol überdestillierte Glycerinmenge beträgt, auf 1 Liter berechnet, 0,48 g oder ungefähr 4,5% des überhaupt vorhandenen Glycerins.

Bei einem weitern Versuch mit wenig Ausgangsmaterial wurde auf die Destillation mit Fraktionieraufsatz verzichtet. 10 cm^3 mit etwas $CaCO_3$ versetzter Wein werden auf ein kleines Volumen abgedampft, um den Alkohol vollständig abzutreiben. Der Rückstand wird in einem Chorcalciumbad von 115° der Dampfdestillation unterworfen. Das Destillat wird in 5 Fraktionen von je 10 cm^3 aufgefangen. Nach unserm Vorversuch muss die 5. Fraktion nur noch Glycerin enthalten, während sich das Butylenglycol nebst einer gewissen Menge Glycerin in den 4 ersten Fraktionen befindet. Man verbrennt je 1 cm^3 von jeder Fraktion und findet, wie erwartet, fallende Bichromatwerte. Man subtrahiert nun den Betrag der 5. Fraktion von jeder der 4 ersten Fraktionen und findet als Differenz den Bichromatverbrauch des Butylenglycols pro cm^3 jeder Fraktion. Durch Multiplikation mit 10 und Addition der Beträge der einzelnen Fraktionen ergibt sich der Bichromatverbrauch für 10 cm^3 Wein und durch Multiplikation mit 0,9 die Milligramme Butylenglycol.

So fand man bei unserm griechischen Weisswein, wobei man 10 cm³ unter Calciumcarbonatzusatz zuerst auf 2 cm³ eindampfte und dann der Destillation unterwarf, folgende Werte:

	1. Frakt.	2. Frakt.	3. Frakt.	4. Frakt.	5. Frakt.	Summe, auf die ganze Fraktion berechnet
cm³ $\frac{n}{10}$ - $K_2Cr_2O_7$ pro cm³ Destillat .	1,18	0,64	0,49	0,49	0,44	
	0,44	0,44	0,44	0,44		
Nach Abzug des Glycerinrestes . . .	0,74	0,20	0,05	0,05		10,4 cm³ = 9,36 mg

Pro Liter Wein finden wir somit 0,94 g Butylenglycol in ziemlich guter Uebereinstimmung mit dem Vorversuch.

Eine Schwierigkeit liegt in diesem Vorgehen darin, dass ein wenig Butylenglycol bereits beim Eindampfen des Weines entweicht. Die Flüchtigkeit des Butylenglycols mit Wasserdampf wurde folgendermassen bestimmt. Je 8 cm³ der beiden ersten Fraktionen, entsprechend 7,52 cm³, wurden mit 4 cm³ Wasser auf 20 cm³ ergänzt und davon 4 Fraktionen zu 4 cm³ abdestilliert. Man fand pro cm³ 0,13, 0,10, 0,12 und 0,11 cm³ Bichromatverbrauch, also bis auf kleine Versuchsfehler überall denselben Wert. Daraus geht hervor, dass keine andere flüchtige Verbindung ausser Butylenglycol übergegangen ist. Glycerin kommt natürlich hier nicht mehr in Betracht, da wir ja bei ca. 100° destillieren. Wir haben durchschnittlich pro cm³ 0,115 cm³ entsprechend 0,10 mg Butylenglycol im Destillat. Beim Abdampfen von 10 cm³ Wein wäre unter den hier eingehaltenen Bedingungen ein Verlust von 1 mg Glycol zu gewärtigen. Nun aber geht bei Beginn des Abdampfens wohl überhaupt kein Glycol fort, so lange die Alkoholkonzentration noch hoch ist. Gegen Schluss des Abkochens haben wir aber eine höhere Temperatur, als 100° und da kann der Verlust verhältnismässig grösser sein.

Um zu bestimmen, wie viel Butylenglycol beim Abdampfen von 10 cm³ Wein auf 2 cm³ verloren geht, wurde folgender Versuch gemacht:

Man verdampfte 10 cm³ Weisswein auf 2 cm³, brachte den Rückstand durch Zusatz von 7 cm³ Wasser und 1 cm³ Alkohol wieder auf das frühere Volumen und dampfte nochmals ein. Im übrigen verfuhr man genau wie oben angegeben und fand folgende Werte:

	1. Frakt.	2 Frakt.	3. Frakt.	4. Frakt.	5. Frakt.	Summe, auf die ganze Fraktion berechnet
cm³ $\frac{n}{10}$ $K_2Cr_2O_7$ pro cm³ Destillat .	0,89	0,41	0,34	0,32	0,31	
	0,31	0,31	0,31	0,31		
Nach Abzug des Glycerinrestes . .	0,58	0,10	0,03	0,01		7,2 cm³ = 6,48 mg

Wir haben beim doppelten Abdampfen statt 9,36 nur 6,48 mg Glycol gefunden, also 2,88 mg weniger. Dieser Betrag geht beim Eindampfen verloren. Somit ist auch unser früherer Wert, 9,36 um 2,88 mg zu niedrig; er erhöht sich auf 12,24 mg in 10 cm³ oder 1,22 g Glycol im Liter.

Bei unserm oben erwähnten griechischen Rotwein, Santa Maura, wurden 0,405 oder korrigiert 0,75 g Butylenglycol im Liter gefunden, bei

einem Obstwein 1,27 g oder korrigiert 1,56 g im Liter. Der Gehalt an Butylenglycol scheint somit ein ziemlich wechselnder zu sein.

Um auf sicherer Basis zu arbeiten, wurde nun eine Art «Kunstwein» hergestellt durch Mischen der hauptsächlichsten, im Wein vorkommenden Verbindungen und darin der Butylenglycolgehalt bestimmt. Um auch vom natürlichen Weingerbstoff etwas in den Wein zu bekommen, wurden Trockenbeeren zerhackt und mit Wasser gründlich ausgewaschen und abgepresst. Der Rückstand wurde dann mit Alkohol extrahiert und dieser Extrakt, entsprechend dem gewünschten Alkoholgehalt, zugesetzt. Es zeigte sich, dass der Extrakt auch etwas Zucker enthielt, so dass auf einen besondern Zusatz von Zucker verzichtet werden konnte. Der Kunstwein enthielt im Liter:

Alkohol	100 cm^3	Milchsäure . .	2,50 g
Glycerin	10,13 g	Gerbstoff . . .	unbestimmt
2,3-Butylenglycol .	1,00 g	Zucker	unbestimmt
Essigsäure . . .	0,5 g	P_2O_5	15 cm^3 n
Weinsäure . . .	2 g	H_2SO_4	4 cm^3 n
Aepfelsäure . . .	2 g	NaOH	2,5 cm^3 n
Bernsteinsäure . .	0,5 g	KOH	4,5 cm^3 n

Die Milchsäure wurde zur Verseifung der vorhandenen Lactylmilchsäure mit der Mischung der Laugen auf dem Wasserbad erhitzt und zu der Auflösung des Glycerins und Butylenglycols zugefügt. Dazu wurde die Auflösung der übrigen Säuren und der alkoholische Auszug gegeben und das ganze zum Volumen aufgefüllt.

Da der Butylenglycolverlust beim Abdestillieren von 10 cm^3 mit $CaCO_3$ versetztem Wein auf 2, wie wir gesehen haben, bereits recht erheblich ist, wurde nun nur noch bis auf 3 cm^3 abdestilliert. Auch so entweicht der Alkohol quantitativ, wie unsere Versuche zeigten. Dann unterbrach man, tauchte das Kölbchen in ein Chlorcalciumbad von 115°, wechselte die Vorlage gegen einen 50 cm^3-Messzylinder und erhitzte, bis nichts mehr überging. Dann wurde Wasserdampf eingeleitet und weiter bei einer Badtemperatur von 115° destilliert, bis 40 cm^3 übergegangen waren. Nun wechselte man die Vorlage und destillierte noch weitere 10 cm^3 ab, um zu bestimmen, wie viel Glycerin pro cm^3 überging. Man fand in der ersten Fraktion pro cm^3 einen Chromsäureverbrauch von 0,60, in der zweiten 0,39 cm^3 $\frac{n}{10}$. Aus der Differenz berechnet sich im ganzen ein Butylenglycolgehalt von 7,6 mg auf 10 cm^3 Wein. Würden wir die oben berechnete Korrektur von 2,88 mg für das bei der Destillation entwichene Glycol anwenden, so ergäben sich 10,48 mg. Da wir aber nicht 8, sondern nur 7 cm^3 abdestilliert haben, so ist die Korrektur kleiner. Wenn wir sie zu 2,4 mg annehmen, erhalten wir den richtigen Wert von 10 mg auf 10 cm^3 Wein oder 1,0 g Butylenglycol pro Liter Wein.

Trennung des Butylenglycols vom Glycerin.

Nachdem wir uns nun über die Eigenschaften des Butylenglycols, über seine Flüssigkeit mit Wasserdampf einigermassen orientiert haben, kehren wir zur Glycerinbestimmung zurück. Es stellt sich uns die Frage: Wie lässt sich das Butylenglycol vom Glycerin quantitativ abtrennen, ohne dass gleichzeitig erhebliche Glycerinmengen verloren gehen.

Es wurden ziemlich zahlreiche Versuche gemacht, dass Glycol entweder durch Einengen entsprechend verdünnter Lösungen auf dem Wasserbad, oder durch Abkochen mit Wasser oder durch Dampfdestillation bei erhöhter Badtemperatur zu entfernen. Am besten bewährte sich das Abdampfen mit einer bestimmten Menge Wasser im letzten Stadium vor der Verbrennung.

Wenn wir die Butylenglycolmenge, welche bei der Glycerinbestimmung zur Geltung kommt, 0,2—0,3 mg, mit 1 cm^3 Wasser im Reagensglas auf ca. 0,1 cm^3 abkochen, so verflüchtigt sich das Glycol quantitativ, wie unsere Versuche zeigten. Wenn wir die in Betracht fallende Glycerinmenge, ca. 2,5 mg, ebenso behandeln, so verflüchtigt sich ein kleiner, sehr konstanter Anteil. Am besten wird dies durch folgenden Versuch illustriert, welcher mit unserm Kunstwein vorgenommen wurde:

5 cm^3 Kunstwein wurden in einem 50 cm^3-Messkolben mit Bariumhydroxyd alkalisch gemacht und mit 20 cm^3 absolutem Alkohol versetzt und mit Aether zum Volumen aufgefüllt und filtriert. Je 2,5 cm^3 des Filtrats, entsprechend 0,25 cm^3 Wein, wurden in Reagensgläsern im Wasserbad abgedampft. Die eine Probe wurde mit 1 cm^3 Wasser versetzt und über freier Flamme auf ca. 0,1 cm^3 abgedampft, die zweite Probe wurde ebenso behandelt und darauf ein zweites Mal mit 1 cm^3 Wasser versetzt und abgekocht; die dritte Probe wurde drei mal mit je 1 cm^3 Wasser abgekocht. Die Rückstände wurden verbrannt. In der ersten Probe musste sich der letzte Rest des etwa noch vorhandenen Alkohols und das gesamte Butylenglycol samt einem kleinen Anteil des Glycerins verflüchtigt haben, in der zweiten und dritten Probe musste ausserdem jedesmal noch der Anteil Glycerin entwichen sein, welcher sich unter diesem Versuchsbedingungen mit 1 cm^3 Wasser verflüchtigt. Man fand folgenden Bichromatverbrauch, ausgedrückt in cm^3 $\frac{n}{10}$: I. 4,38 cm^3, II. 4,29 cm^3, III. 4,20 cm^3.

Die Differenz der ersten und zweiten, sowie des zweiten und dritten Versuchs macht jedesmal 0,09 cm^3, entsprechend 0,06 mg Glycerin aus. Das ist also die Glycerinmenge, welche sich mit 1 cm^3 Wasser unter diesen Versuchsbedingungen verflüchtigt.

Als nun eine weitere Probe im Chlorcalciumbad während 20 Minuten abgedampft wurde, erhielt man im Rückstand einen Bichromatverbrauch von 0,55 cm^3, der von nicht flüchtigen Verbindungen herrührt. Subtrahieren wir diesen Wert von erster, so finden wir für das nach dem Abko-

chen mit 1 cm³ Wasser noch vorhandene Glycerin 3,83 cm³ $\frac{n}{10}$. Zu diesem Wert addieren wir für das durch das Abkochen mit Wasser verloren gegangene Glycerin 0,09 cm³ und finden für das gesamte Glycerin 3,92 cm³ $\frac{n}{10}$-Bichromat. Durch Multiplizieren mit 0,66 ergeben sich 2,59 mg Glycerin auf 0,25 cm³ Wein oder 10,35 g Glycerin im Liter, während in Wirklichkeit 10,13 g im Liter vorhanden sind. Der kleine Mehrwert von ca. 2% rührt daher, dass bei der Filtration der alkoholisch-ätherischen Lösung etwas Aether verdunstet, die Lösung sich also konzentriert, ein Fehler, der sich auch bei sorgfältigem Arbeiten nicht gut vermeiden lässt und der sich mit dem Glycerinverlust beim Abkochen des Butylenglycols kompensiert.

Wir können daher die Rechnung etwas vereinfachen, indem wir auf die Korrektur betreffend die Verflüchtigung des Glycerins mit 1 cm³ Wasser verzichten. Wir finden dann 3,83 . 9,66 = 2,53 mg oder 10,12 g Glycerin im Liter statt 10,13 g, also so gut wie den theoretischen Wert.

Milchsäure.

Da die Milchsäure ähnlich wie das Glycerin zu den sehr schwer-, aber nicht unflüchtigen Verbindungen gehört, lag es nahe, unsere Mikromethode auch auf diese Verbindung auszudehnen.

Als Ausgangsmaterial diente eine reine, 80%ige «Milchsäure für Genusszwecke» der Firma *Boeringer* in Nieder-Ingelheim. Sie ergab, direkt titriert einen Wert von 75,1%, nach dem Verseifen 80,0%. Nach *Eder* und *Kutter*[8]) besteht die Milchsäure des Handels aus freier Milchsäure neben einem gewissen Gehalt an Lactylmilchsäure, einem Milchsäure-Anhydrid der Formel $CH_3 . CH(OH) . CO . O . CH(CH_3) . COOH$, der mit der Konzentration wechselt. Verdünnte Milchsäurelösungen enthalten, falls sie sich im Gleichgewicht befinden, so gut wie keine Lactylmilchsäure, mit steigender Konzentration nimmt der Gehalt zu. Im Wein kommt Lactylmilchsäure nicht vor, wie ich a. a. o.[9]) gezeigt habe (Irrtümlicherweise bezeichnete ich dort das Milchsäureanhydrit mit «Lacton»).

Ich stellte mir von meiner Milchsäure eine genaue 1%ige Lösung her durch Verseifen von 1,25 g mit wenig überschüssiger Lauge, schwachem Ansäuern mit Schwefelsäure und Auffüllen auf 100 cm³.

1 cm³ Lösung = 10 mg Milchsäure, verbrauchte bei mehreren Versuchen übereinstimmend 7,52 cm³ $\frac{n}{10}$-Bichromat. Daraus ergibt sich, dass 1 cm³ $\frac{n}{10}$-Bichromat 1,33 mg Milchsäure entspricht. Ein Molekül Milchsäure verbraucht demnach 3,38 Atome Sauerstoff.

Theoretisch sollte die Milchsäure bei vollständiger Verbrennung auf 1 Mol. 6 Atome Sauerstoff verbrauchen nach der Gleichung:

$$C_3H_6O_3 + 3\ O_2 = 3\ CO_2 + 6\ H_2O.$$

[8]) Helv. Chim. Acta; **9**, 557, 1926.

[9]) Diese Mitt., **13**, 21, 1922.

Bekanntlich lässt sich aber die Milchsäure mit Chromsäure nicht quantitativ bis zu CO_2 verbrennen, sondern es entsteht dabei auch Essigsäure. Die Verbrennungsgleichung ist nicht aufgeklärt. Wenn wir annehmen wollten, dass dabei auch Oxalsäure, eine ebenfalls gegen Chromsäure beständige Verbindung entstehen würde, so könnte die Gleichung lauten:

$$2\ CH_3{-}CH(OH){-}COOH + 7\ O = CH_3COOH + \begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array} + 2\ CO_2 + 3\ H_2O.$$

Nach dieser Gleichung würden also auf 1 Molekül Milchsäure 3,5 Atome Sauerstoff verbraucht, was mit dem gefundenen Wert genügend übereinstimmt. Hingegen ist die Oxalsäure einstweilen noch nicht nachgewiesen worden.

Ich bestimmte nun die Flüchtigkeit der Milchsäure mit Wasserdampf bei verschiedenen Badtemperaturen ähnlich, wie dies bei Glycerin geschehen war. Je 4,3 mg Milchsäure wurden 10 Minuten lang in Chlorcalciumbädern bei bestimmter Temperatur gehalten und Dampf eingeleitet. Man fand bei:

	105°	110°	115°
Noch vorhandene Milchsäure in mg . .	0,97	0,38	0,20
Verdampfte Milchsäure in mg	3,33	3,92	4,10
Verdampfte Milchsäure in %.	77,1	91,0	95,5

Die Verdampfung erfolgte bedeutend rascher als beim Glycerin, obgleich die doppelte Menge Material verwendet wurde. Man verlängerte nun bei einem weitern Versuch die Verdampfungszeit bei 115° auf 15 Minuten und fand eine vollständige Verflüchtigung. Vorsichtshalber verwende ich auch bei der Milchsäure stets ein 20 Minuten langes Verdampfen.

Zur Bestimmung der Milchsäure arbeitete ich zuerst ein Verfahren aus, bei welchem diese Verbindung in der gleichen Probe mit dem Glycerin bestimmt wurde. Die Trennung beruht auf der vollständigen Löslichkeit des Glycerins und der vollständigen Unlöslichkeit des Bariumlactats in einer Alkohol-Aethermischung, wie sie das Lebensmittelbuch für die Glycerinbestimmung vorschreibt.

5 cm^3 Wein werden mit Bariumhydroxyd stark alkalisch gemacht und auf 1 cm^3 eingedampft. Man versetzt unter Umschütteln mit 20 cm^3 absoluten Alkohol und darauf mit 30 cm^3 Aether, filtriert und wäscht den Niederschlag mit Alkohol-Aether (2 + 3) aus.

Das Filtrat diente zur Glycerinbestimmung. Der in Alkohol-Aether unlösliche Rückstand wurde zur Milchsäurebestimmung verwendet. Er enthält die Milchsäure als Bariumlactat und dieses ist, wie aus der Milchsäurebestimmung nach *Möslinger* hervorgeht, in 70—80%igem Alkohol löslich. Das machen wir uns zu Nutze, um die Milchsäure von der Hauptsache der noch vorhandene Extraktivstoffe abzutrennen. Der Nieder-

schlag wird in eine kleine Reibschale abgeklatscht und mit 1 cm^3 Wasser verrieben und allmählich mit 10 cm^3 80%igem Alkohol versetzt. Die Aufschwemmung wird in ein Reagensglas gegossen und zentrifugiert, die klare Lösung abgegossen und der Rückstand noch 2 mal mit etwas 80%igem Alkohol nachgewaschen. Die alkoholische Lösung wird in ein tariertes Kölbchen gegossen und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wird durch Abkochen mit etwas Wasser von den letzten Spuren eventuell vorhandenen Alkohols befreit, mit 1 cm^3 n-Phosphorsäure angesäuert und mit Wasser auf 2,5 g Gewicht gebracht. Je 0,25 cm^3 der Lösung, entsprechend 0,5 cm^3 Wein, werden vor und nach der Verdampfung verbrannt. Durch Multiplikation der verbrauchten cm^3 $\frac{n}{10}$-Bichromat mit 1,33 erhält man mg Milchsäure.

Man fand bei einem griechischen weissen Naturwein 10,4 g Glycerin und 1,80 g Milchsäure, bei einem griechischen Rotwein 8,3 g Glycerin und 2,36 g Milchsäure und bei einem Obstwein 6,17 g Glycerin und 5,00 g Milchsäure im Liter. (Bei diesen Glycerinbestimmungen war noch keine Rücksicht auf das Butylenglycol genommen worden.)

Dass das Bariumlactat durch die Alkohol-Aether-Mischung wirklich quantitativ ausgefällt wird, lässt sich leicht beweisen. Man braucht nur bei der Glycerinbestimmung einen Parallelversuch so auszuführen, dass vor der Verdampfung mit einem Tropfen n-Phosphorsäure angesäuert wird. Sollte noch Milchsäure zugegen sein, so würde man einen höhern Glycerinwert finden als bei der Verdampfung ohne Ansäuern, weil ausser dem Glycerin noch die Milchsäure verdampft würde. Ich habe diese Probe beim Wein und Obstwein gemacht und genau dasselbe Resultat erhalten wie in der nicht angesäuerten Probe. Die alkoholsich-ätherische Lösung war somit frei von Milchsäure.

Als nun versucht wurde, diese Milchsäurebestimmungsmethode auf Süsswein anzuwenden, stiess man auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Der 80%ige Alkohol löst so viel Zucker auf, dass sich eine brauchbare Bestimmung in diesem Medium nicht mehr durchführen lässt.

Man suchte deshalb nach einem andern Weg und fand ihn in der Aetherextraktion. Kürzlich[10]) machte ich auf ein von mir früher ausgearbeitetes Verfahren aufmerksam, die Milchsäure — eventuell neben den andern Säuren des Weins — durch Aetherextraktion zu isolieren und im Extrakt zu bestimmen.

Milchsäure geht aus wässriger Lösung nur schwer in den Aether über. Unter den von mir angewendeten Bedingungen traten beim Ausschütteln der wässrigen Lösung mit der 6-fachen Aethermenge nur 37,6% über. Um die Milchsäure quantitativ aus einer wässrigen Lösung auszuziehen,

[10]) Diese Mitt., **22**, 141, 1931.

ist also schon ein ganz erheblicher Aufwand an Zeit und Aether erforderlich. Die Verhältnisse werden aber umso günstiger, je mehr wir das Volumen der wässrigen Lösung verringern. Das kann geschehen, indem wir die entsprechend eingedampfte Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat versetzen, um das noch vorhandene Wasser möglichst zu binden.

5 cm^3 Wein werden mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und auf 1 cm^3 eingedampft. Bei Süsswein dampft man nur auf 1,5 cm^3 ein. Zum Rückstand setzt man 2,5 g wasserfreies Natriumsulfat und 0,2 cm^3 H_2SO_4 (1+4) und extrahiert 3 mal mit 10 cm^3 Aether. Der Aether wird nach Zusatz einiger Tropfen Wasser in einem tarierten Kölbchen auf dem Wasserbad eben abgedampft und das Kölbchen sofort vom Wasserbad genommen. Man fügt 3 cm^3 Wasser hinzu, kocht ca. 0,5 cm^3 ab, um die letzten Spuren Aether sicher zu entfernen und bringt den Rückstand auf der Wage auf genau 2,5 g Gewicht. Je 0,25 cm^3 der Lösung, entsprechend 0,5 cm^3 Wein werden einerseits nach Versetzen mit etwas $CaCO_3$, andrerseits nach dem Ansäuern mit 1 Tropfen n-Phosphorsäure 20 Minuten lang im Chlorcalciumbad von 115° durch Einleiten von Wasserdampf abgetrieben und die Rückstände mit Chromsäure verbrannt. Die Differenz im Chromsäureverbrauch gibt die Milchsäure an. Das Verdampfen der neutralisierten Probe ist nötig, da Spuren Glycerin und 2,3 Butylenglycol mit der Milchsäure in den Aether gehen.

Es erwies sich als sehr wichtig, dass die Aetherlösung vor dem Abdestillieren mit 1—2 Tropfen Wasser versetzt wird, sonst kann sich ein erheblicher Teil der Milchsäure, wenn der Aether entfernt ist und noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt wird, verflüchtigen. Ebenso notwendig ist es, beim Abdampfen der Milchsäure im Chlorcalciumbad einen Tropfen Phosphorsäure zuzusetzen. Anfänglich unterliess ich dies, da ja die Milchsäure in freier Form vorliegt und somit vollständig flüchtig sein sollte. Es stellt sich dann heraus, dass die Milchsäure etwas Alkali aus dem Glas herauslöst und Alkalilactat bildet, welches sich der Verdampfung entzieht.

Unser Weisswein gab nach dieser Methode 1,58 g Milchsäure im Liter. Derselbe Weisswein mit 20% Traubenzucker versetzt gab ebenfalls 1,58 g. Die Methode ist somit für Süsswein ebensogut anzuwenden, wie für gewöhnliche Weine.

Die vorhin erwähnten 3 Weine wurden nun nach folgenden 4 Methoden auf Milchsäure untersucht:

1. Nach *Möslinger*, Modifikation von *Baragiola* und *Schuppli*.
2. Nach meinem frühern Aetherextraktionsverfahren.
3. Nach der zuerst erwähnten Mikromethode.
4. Nach der Mikromethode, die auf Aetherextraktion beruht.

Man fand folgende Werte im g im Liter ausgedrückt:

	Weisswein	Rotwein	Obstwein
Nach *Möslinger*	2,00	2,82	5,80
Aetherextraktionsverfahren	1,78	3,45	5,30
1. Mikromethode	1,80	2,30	5,00
2. Mikromethode (Aetherextraktion) .	1,58	2,36	5,08

Die beiden Mikromethoden stimmen bei Rotwein und Obstwein gut überein, während bei Weisswein die 2. Methode einen etwas niedrigeren Wert ergeben hat. Das Aetherextraktionsverfahren stimmt bei Obstwein befriedigend mit den Mikromethoden und bei Weisswein mit der ersten Mikromethode, gibt aber bei Rotwein einen zu hohen Wert. Die Ursache beruht darauf, dass in den Aether Gerbstoffe gehen, die den Farbumschlag bei der Titration mit Lauge unscharf machen und übrigens selber Lauge verbrauchen. Auch die Titration der Silbersalze wird hier durch die Bildung kolloidalen Silbers erschwert. Diese Schwierigkeiten treten nun bei der betreffenden Methode nicht bei allen Rotweinen ein; wir haben es hier speziell mit einem sehr extraktreichen und gerbstoffreichen Wein zu tun.

Die *Möslinger*'sche Methode hat in allen drei Fällen etwas zu hohe Werte geliefert.

Man führte nun Milchsäurebestimmungen mit unserm Kunstwein aus, allerdings nicht genau mit dem oben beschriebenen Kunstwein, sondern mit einer Mischung, welche 0,5 g Tannin im Liter enthielt. Die erste der beschriebenen Mikromethoden gab hier überraschenderweise merkwürdig unregelmässige, meist bedeutend zu niedrige Werte. Ein Teil der Milchsäure blieb jeweilen im Bariumniederschlag stecken. Ueber die Ursache dieser Fehlresultate bin ich mir nicht völlig klar geworden. Sie mag auf der Anwesenheit der grossen Tanninmenge beruhen. Es hat kein Interesse, diese Versuche hier zu besprechen. Die Methode wurde trotz der günstigen Resultate bei Naturweinen aufgegeben.

Man wandte nun die zweite Methode, diejenige der Aetherextraktion, mit einigen kleinen Modifikationen, welche bei der genauen Beschreibung der Methode gegeben sind, auf den Kunstwein an. Es erwies sich als vorteilhaft, die Neutralisation des Weins mit Calciumcarbonat vorzunehmen. Man löste den Rückstand der Aetherextraktion in 2 cm^3 Wasser und verwendete pro Bestimmung 0,4 cm^3, entsprechend 1 cm^3 Wein. Der Rückstand vor der Verdampfung im Chlorcalciumbad von 115° verbrauchte 2,60 cm^3, nach der Verdampfung 0,65 cm^3 $\frac{n}{10}$-Bichromat. Die Differenz, mit 1,33 multipliziert, ergibt 2,59 mg pro cm^3 Wein oder 2,59 g Milchsäure im Liter, während 2,5 g angewendet worden sind.

Methodik.

Glycerinbestimmung. 5 cm³ Wein werden in ein 50 cm³-Messkölbchen gebracht und durch Zusatz von fein gepulvertem Bariumhydroxyd alkalisch gemacht. Man gibt nach und nach 20 cm³ absoluten Alkohol zu, füllt mit Aether bis zur Marke auf und filtriert durch ein mit einem Uhrglas bedecktes Faltenfilter von 12 cm Durchmesser.

Zweimal je 2,5 cm³ Filtrat, entsprechend 0,25 cm³ Wein, werden in reinen Reagensgläsern im Wasserbad abgedampft. Die eine Probe wird mit 1 cm³ Wasser versetzt und über freier Flamme bis auf ein Tröpfchen von ca. 0,1 cm³ abgekocht und mit Chromsäure verbrannt. Die andere Probe wird im Chlorcalciumbad bei ca. 115° 20 Minuten lang abgedampft, um das Glycerin zu vertreiben und der Rückstand ebenso verbrannt.

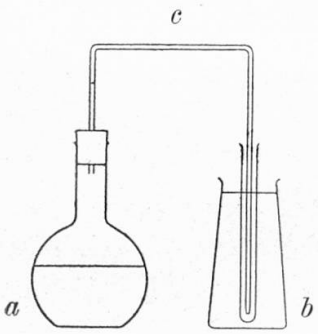

Abb. 1

Das Abdampfen des Glycerins geschieht im nebenstehend abgebildeten Apparat (Abb. 1), der aus einem Kochkolben für die Wasserdampfentwicklung *a*, einem Dampfeinleitungsrohr *c* und einem Chlorcalciumbad *b* besteht. Man stellt sich eine Chlorcalciumlösung vom Siedepunkt 115° her, indem man in einem geräumigen Becherglas 200 g granuliertes Chlorcalcium in 200 cm³ Wasser löst, die Lösung zum Sieden erhitzt und mit Wasser vorsichtig verdünnt, bis der Siedepunkt von 115° erreicht ist.

Die Lösung wird in ein konisches Becherglas nach *Philipps* von 250 cm³ Inhalt (*b*) gebracht. Da die Höhe des Bechers 12,5 cm beträgt, ragt ein gewöhnliches Reagensglas von 16 cm Höhe 3,5 cm über den Rand heraus. Die Chlorcalciumlösung muss das Becherglas nahezu bis zum Rand füllen und soll sich in ganz leichtem Sieden befinden. Da die Temperatur im Laufe des Versuchs allmählich etwas steigt, kann man von Zeit zu Zeit etwas Wasser zugeben, um sie wieder auf ungefähr 115° einzustellen. Schwankungen von 2—3° haben übrigens nichts zu bedeuten.

Das Reagensglas, welches den abzudampfenden Rückstand enthält, wird in das heisse Chlorcalciumbad bis zum Grund eingetaucht und mit einer Klammer befestigt. Nachdem inzwischen das Wasser im Kolben zum Sieden erhitzt worden ist, taucht man das unten etwas verjüngte Dampfeinleitungsrohr *c* in das Reagensglas und leitet während 20 Minuten einen kräftigen Dampfstrahl ein. Nach dieser Zeit ist das Glycerin verdampft.

Man gibt nun 3 cm³ 0,2 n-Kaliumbichromatlösung in das Reagensglas, lässt 5 cm³ konz. Schwefelsäure der Wandung nach zufliessen und schwenkt vorsichtig um, bis eine gleichmässige Mischung erreicht ist. In gleicher Weise behandelt man die erste Probe, die nicht im Chlorcal-

ciumbad abgedampft wurde. Nach 15 Minuten ist die Verbrennung beendigt. Man verdünnt die Lösungen mit 120 cm^3 Wasser (dem 20-fachen der angewendeten Schwefelsäuremenge), kühlt unter der Röhre ab, setzt ca. 0,1 g KJ hinzu und titriert den Ueberschuss des Bichromats mit $\frac{n}{10}$-Natriumthiosulfat unter Verwendung von Stärke als Indikator zurück. Die Differenz im Chromsäureverbrauch der beiden Proben entspricht dem entwichenen Glycerin. 1 cm^3 $\frac{n}{10}$-Bichromat = 0,66 mg Glycerin. Durch Multiplikation der gefundenen mg mit 4 ergeben sich g Glycerin in Liter Wein.

Milchsäurebestimmung. 5 cm^3 Wein werden mit Calciumcarbonat in geringem Ueberschuss versetzt und auf 1 cm^3 eingedampft. Man fügt 2 g wasserfreies Natriumsulfat und 0,2 cm^3 H_2SO_4 (1+4) zu und extrahiert 4 mal mit je 10 cm ^{3}Aether unter Verreiben mit einem Glasstab. Die Aetherlösungen werden nacheinander in einem 50 cm^3-Erlenmeyerkolben, welcher einige Tropfen n-NaOH und 1 Tropfen Phenolphtaleinlösung enthält, abdestilliert. Der Rückstand soll alkalisch sein. Man trocknet ihn vollständig im Wasserbad, indem man zum Schluss etwas Luft einbläst. Nun kühlt man ab und fügt 2 cm^3 Wasser hinzu. Von der Lösung werden je 0,8 cm^3, entsprechend 2 cm^3 Wein, bei besonders hohen Gehalten die Hälfte, mit einer genauen Pipette in Reagensgläser abgemessen. Die eine Probe wird über freier Flamme auf ca. 0,1 cm^3 eingedampft und im Chlorcalciumbad bei 115° 10 Minuten lang abgedampft, um die geringe Menge Glycerin und Butylenglycol, welche in die äthersche Lösung übergegangen sind, zu vertreiben. Diese Probe enthält die Milchsäure neben einem kleinen Betrag an nicht flüchtigen Verbindungen.

Die andere Probe wird mit 2 Tropfen n-H_3PO_4 angesäuert, ebenfalls auf ca. 0,1 cm^3 eingedampft und im Chlorcalciumbad bei 115° 20 Minuten lang abgedampft, um die Milchsäure nebst Glycerin und Butylenglycol zu vertreiben. Beide Proben werden mit Bichromat und Schwefelsäure verbrannt, wozu in der Regel 2 cm^3 0,2 n-Bichromat und 4 cm^2 konzen-Schwefelsäure genügen. Die Differenz im Bichromatverbrauch entspricht der Milchsäure. 1 cm^3 $\frac{n}{10}$-Bichromat = 1,33 mg Milchsäure. Durch Multiplikation mit 5 bezw. 10 erhält man g Milchsäure im Liter Wein.

2,3 Butylenglycol. Zur Bestimmung dient der in Abbildung 2 wiedergegebene Apparat. 10 cm^3 mit überschüssigem Calciumcarbonat versetzter Wein werden über freier Flamme im Fraktionierkölbchen *a* von 50 cm^3 Inhalt abdestilliert, bis 7 cm^3 übergegangen sind. Dann unterbricht man, taucht das Kölbchen in das Chlorcalciumbad *b* (Jenaer Becherglas von 200 cm^3 Inhalt), wechselt die Vorlage gegen einen 50 cm^3-Messcylinder und destilliert bei einer Badtemperatur von 115° weiter, so lange etwas übergeht. Nun wird das Kölbchen einen Augenblick aus dem Bad genommen, damit sich die Dämpfe im Innern etwas abkühlen, der Gummi-

stopfen wird gegen einen solchen mit einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr (*c*) vertauscht, das Kölbchen wieder in das Wasserbad eingesetzt und Wasserdampf eingeleitet. Der Dampfstrahl darf nicht zu stark sein; das Destillat soll höchstens lauwarm werden. Der Dampfstrahl darf zu

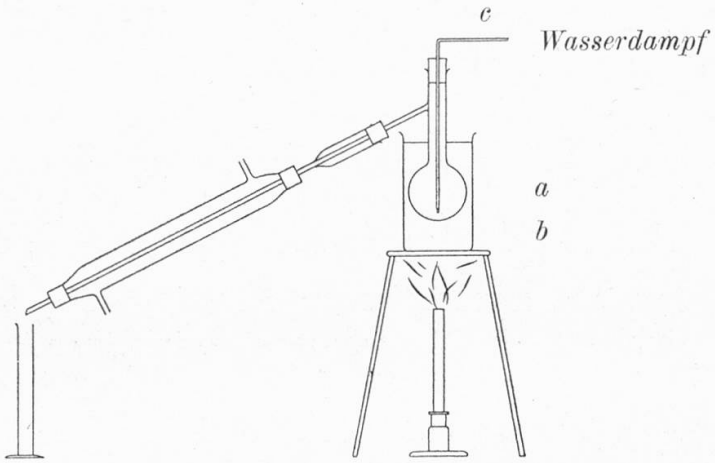

Abb. 2.

Beginn der Destillation, wenn nötig, regliert werden, später ist er während des ganzen Verlaufs der Destillation konstant zu halten. Ebenso ist auch die Temperatur des Chlorcalciumbads möglichst konstant zu halten, auf 115° oder einer nahe dabei liegenden Temperatur.

Wenn 40 cm³ abdestilliert sind, wechselt man die Vorlage und destilliert noch weitere 10 cm³ ab, welche kein Butylenglycol mehr enthalten, wohl aber noch Glycerin. Man bestimmt den Chromsäureverbrauch der beiden Fraktionen, indem man von jeder 1 cm³ mit 1 cm³ Bichromatlösung und 4 cm³ konz. Schwefelsäure verbrennt und daneben einen blinden Versuch mit Bichromat und Schwefelsäure ausführt. Der Bichromatverbrauch der 2. Fraktion wird von dem der 1. Fraktion abgezogen und so der Bichromatverbrauch des Butylenglycols pro cm³ Destillat gefunden. Durch Multiplikation mit 40 erhält man den Verbrauch auf 40 cm³ Destillat, durch Multiplikation dieses Betrages mit 0,9 die mg Butylenglycol im Destillat von 10 cm³ Wein. Man addiert 2,4 mg für das beim Abdestillieren der ersten 7 cm³ Wein verloren gegangene Butylenglycol und findet so mg Butylenglycol auf 10 cm³ Wein. Durch Division durch 10 ergeben sich g Butylenglycol im Liter Wein.