

Ueber eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Glycerin.

Von

R. Diez.

(Der Redaction zugegangen am 23. April 1887.)

Die Glycerinbestimmungen in Wein und Bier werden bis jetzt gewöhnlich nach den von Reichardt¹⁾, Borgmann²⁾, Barth³⁾, Griessmayer⁴⁾, Clausnitzer⁵⁾ u. A. angegebenen Methoden ausgeführt. Diese bestehen im Wesentlichen darin, dass das durch Eindampfen der Getränke mit Kalk erhaltene Extrakt mit Lösungsmitteln, meist Alkohol-Aether, in verschiedener Weise behandelt wird. Alle führen zuletzt dahin, das Glycerin so, wie es durch Verdunstung aus den Lösungsmitteln zurückbleibt, in Substanz zu trocknen und zu wägen.

Dass das zur Wägung kommende Glycerin keineswegs eine reine Substanz darstellt, verräth sich schon durch Geruch und Farbe, und ist ein längst bekannter Uebelstand. Denn es werden theils durch den Alkohol-Aether, theils durch das Glycerin selbst, fremde organische und anorganische Stoffe aus dem Kalkrückstand mit aufgenommen. Neubauer und Borgmann⁶⁾ fanden in einem mit Alkohol-Aether behan-

1) Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie, 1877, S. 1200.

2) Anleitung zur chemischen Analyse des Weines, S. 67.

3) D. Chem. Ges., XIX. R., S. 415, und XVII. R., S. 619.

4) Ebend., Bd. XI, S. 292.

5) Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. XX, S. 80.

6) Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. XVII, S. 447.

delten, aus Wein gewonnenen Glycerin über 2% Mineralbestandtheile. Die in demselben vorhandenen stickstoffhaltigen Körper waren theils durch Tannin fällbar, theils nicht. Es wurden bis 0,445% N im gewogenen Glycerin gefunden.

Während der durch die anorganischen Salze hervorgerufene Fehler mittelst einer Aschenbestimmung verbessert werden kann, ist es unmöglich, die Menge der verunreinigenden organischen Körper annähernd festzustellen. Auch ist über die chemische Natur derselben nichts Näheres bekannt.

Eine andere Fehlerquelle der genannten Methoden besteht darin, dass ein Schwinden des Glycerins beim Trocknen bis zum constanten Gewichtsverlust stattfindet, um davon zu schweigen, dass es misslich ist, eine hygroskopische Flüssigkeit zu wägen.

Dass diese Fehler leicht vermieden werden, wenn es gelänge, das Glycerin in eine feste, nicht flüchtige, in Wasser unlösliche Verbindung überzuführen, ist an sich einleuchtend.

Zwar machten Champion und Pellet¹⁾ schon vor einiger Zeit den in dieser Richtung wichtigen Vorschlag, das Glycerin in Form von Nitroglycerin zu wägen; allein diese Methode lässt sich nur für eine rohe Prüfung der Handelswaare verwerthen, und man hat wegen anderer dabei in Betracht kommender Fehlerquellen meines Wissens nicht einmal den Versuch gemacht, dieselbe zur Bestimmung des Glycerins in Getränken zu benützen.

Auch ein Vorschlag von Morawski²⁾, das Glycerin in Form einer Bleiverbindung zu wägen, hat sich als nicht ausführbar erwiesen. Noch weniger ist dieses der Fall mit der von Lallieu³⁾ empfohlenen Titirung des Glycerins mittelst Kaliumpermanganat.

1) Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie, 1873, S. 954.

2) Journal für pract. Chemie, [2] Bd. 22, S. 401.

3) Siehe: Liebermann, Ueber die Methoden von Griessmayer und von Lallieu zur Bestimmung von Glycerin im Bier. Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbeleisses, 1880, S. 143.

Es war desshalb von besonderem Interesse, als E. Baumann kürzlich¹⁾ auf den Benzoësäure-Ester als auf eine zur quantitativen Bestimmung geeignete Glycerinverbindung hinwies, zugleich mit der Mittheilung, dass dieselbe, allerdings als Gemenge von Tri- und Dibenzolat, leicht durch Schütteln von Glycerinlösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge zu erhalten sei. Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt zu untersuchen, unter welchen Bedingungen diese Reaktion quantitativ verläuft und in welcher Weise sich dieselbe praktisch zu Glycerinbestimmungen verwerthen lässt.

Bevor ich zur Schilderung der dabei gewonnenen Resultate übergehe, will ich zunächst über die Darstellung und die Eigenschaften der hierher gehörenden Glycerinverbindungen kurz berichten.

Benzoate des Glycerins.

Monobenzolat. $C_3H_5 < \begin{matrix} (OH)_2 \\ C_7H_5O_2 \end{matrix}$. Dieser Ester wurde von Berthelot²⁾ dargestellt durch Erhitzen von Benzoësäure mit Glycerin auf 275°. Nach Berthelot stellt derselbe ein in Wasser unlösliches, sehr zähes Oel dar, das sich bei der Destillation zersetzt.

Dibenzolat. $C_3H_5 < \begin{matrix} OH \\ (C_7H_5O_2)_2 \end{matrix}$ erhielt E. Baumann³⁾ durch Schütteln (nicht gewogener Mengen) von Glycerin, Benzoylchlorid und Natronlauge, und Umkrystallisiren des in Wasser unlöslichen Produktes aus Petroläther. Es ist in Alkohol, Aether, Petroläther leicht löslich und kann am besten aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt werden. Lange flache Nadeln vom Schmelzpunkt 70°.

Tribenzolat $C_3H_5(C_7H_5O_2)_3$ ist zuerst von Berthelot⁴⁾ durch Erhitzen des Monobenzolates mit Benzoësäure

1) D. Chem. Ges., Bd. XII, S. 3221.

2) Chimie organique fondée s. l. synth., II, p. 108.

3) D. Chem. Ges., Bd. XIX, S. 3221.

4) Chimie organique fondée s. l. synth., II, p. 110.

auf 250° dargestellt worden. Von seinen Eigenschaften erwähnt Berthelot nur, dass es krystallisirt und in Wasser unlöslich sei. Denselben Körper erhielt van Romburgh¹⁾ beim Erhitzen von Benzoësäureanhydrid mit Epichlorhydrin, auf 180°. Der durch Umkrystallisiren aus Aether und 60 procentigem Alkohol gereinigte Ester bildet bei 74° schmelzende Nadeln. Durch alkoholisches Kali wird er leicht verseift; nach meinen Erfahrungen aber gar nicht durch wässrige Lösungen von Alkalien, in welchen er ganz unlöslich ist.

Dass das Tribenzoat auch bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf alkalische Glycerinlösung gebildet wird, ist bereits oben erwähnt. Im folgenden Abschnitt soll nun gezeigt werden, welche Zusammensetzung die Estergemenge besitzen, welche entstehen, wenn diese Substanzen in berechnetem Verhältniss auf einander einwirken. Die bei allen folgenden Versuchen verwendete Natronlauge enthielt immer 10% NaOH. Kleine Unterschiede in der Concentration der Natronlauge sind indessen ohne Einfluss auf das Resultat.

Einwirkung des Benzoylchlorids auf alkalische Lösungen von Glycerin.

1. Benzoylchlorid und Glycerin — gleiche Moleküle.

Es wurde aus 10procentiger Glycerinlösung und einer auf Monobenzoat berechneten Menge Benzoylchlorid beim Schütteln mit Natronlauge eine zähe, weisse Masse erhalten, die sich nur schwer vom zurückgehaltenen Benzoylchlorid und Wasser befreien liess. Dieselbe begann bei ca. 45° zu erweichen. Eine Analyse des rohen Produktes ergab folgende Zahlen:

Berechnet für	$C_3H_5 < \begin{matrix} (OH)_2 \\ C_7H_5O_2 \end{matrix}$:	für	$C_3H_5 < \begin{matrix} OH \\ (C_7H_5O_2)_2 \end{matrix}$:	Gefunden:
C	61,22			68,00		69,34%
H	6,12			5,03		4,83 »

¹⁾ Jahresberichte der Chemie, 1882, S. 659.

Aus der heissen Lösung in viel Petroläther schied sich beim Abkühlen eine wasserhelle, zähe Flüssigkeit in Gestalt von Tröpfchen an der Gefässwandung ab, die nach einiger Zeit fast vollständig zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Die davon abgeessene Petroläther-Lösung lieferte beim langsamen Verdunsten in der Kälte eine geringe Menge langer Nadeln vom Schmelzpunkt 73—75 und folgender, dem Tribenzoat entsprechenden Zusammensetzung:

	Berechnet für Tribenzoat:	Gefunden:
C	71,28	71,44%
H	4,95	5,39 »

2. 2 Mol. Benzoylchlorid auf 1 Mol. Glycerin.

Das Estergemenge, welches sich beim Schütteln von 10procentiger Glycerinlösung mit einer auf Dibenzoat berechneten Menge Benzoylchlorid ergab, war anfangs ebenfalls von harzartiger Consistenz. Nach kurzem Stehen mit der alkalischen Flüssigkeit wurde dasselbe jedoch hart und zerreiblich.

Analyse.

	Ber. für C_3H_5	$\left\langle \begin{array}{l} OH \\ (C_7H_5O_2)_2 \end{array} \right.$	Gefunden:
C ₁₇	204	68,00	70,43%
H ₁₆	16	5,03	4,9 »
O ₅	80	—	— »

Durch zweimaliges Umkrystallisiren des in Petroläther schwer löslichen Theiles des Estergemenges wurde ein Körper von annähernder Zusammensetzung des Dibenzoat mit dem Schmelzpunkt 69—71° erhalten.

	Ber. für C_3H_5	$\left\langle \begin{array}{l} OH \\ (C_7H_5O_2)_2 \end{array} \right.$	Gefunden:
C ₁₇	204	68,00	67,25%
H ₁₆	16	5,03	4,95 »
O ₅	80	—	— »

Dass neben Dibenzoat auch in diesem Falle Tribenzoat — und zwar in reichlichen Mengen gebildet worden ist, zeigt die oben mitgetheilte Brutto-Analyse des Estergemenges.

3. 3 Mol. Benzoylchlorid auf 1 Mol. Glycerin.

Aus 10 procentiger Glycerinlösung, mit Benzoylchlorid auf Tribenzoat berechnet, geschüttelt, wurde ein rasch erhärtendes Estergemenge erhalten. Die Krystalle, welche aus der Lösung in Petroläther in 3 Fractionen erhalten wurden, gaben bei der Analyse folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden:		
	für $C_3H_5(C_7H_5O_2)_3$:		1.	2.	3.
C ₂₄	288	71,28	70,92	70,5	70,21 %.
H ₂₀	20	4,95	5,02	5,07	5,04 »
O ₆	96	23,76	—	—	— »

Nimmt man eine noch verdünntere Lösung von Glycerin, etwa von 1 % und grösseren Ueberschuss von Benzoylchlorid, so besteht das erhaltene Estergemenge aus nahezu reinem Tribenzoat. Ein unter diesen Umständen gewonnenes Estergemenge gab nach öfterem Umkrystallisiren reines Tribenzoat:

Analyse:	Gefunden:
	C 71,36 %.
	H 4,72 »

während die vereinigten Mutterlaugen beim Verdunsten eine krystallinische Masse von folgender Zusammensetzung lieferten:

Gefunden:
C 70,05 %.
H 4,93 »

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dass beim Schütteln von Glycerinlösung bis zu 10 % Gehalt mit Benzoylchlorid und überschüssiger Natronlauge wesentlich nur Di- und Tribenzoat gebildet wird, selbst wenn das Glycerin in verhältnissmässig grossem Ueberschuss vorhanden ist; dass ferner bei Anwendung überschüssigen Benzoylchlorids das erhaltene Estergemenge aus fast reinem Tribenzoat besteht. Immerhin werden auch in letzterem Falle stets Spuren von Glycerin der Flüssigkeit nicht entzogen; es ist jedoch, wie in Folgendem gezeigt werden soll, die Ausbeute an Glycerinester unter diesen Bedingungen eine so constante, dass darauf eine Methode der Glycerinbestimmung gegründet werden kann.

Quantitative Bestimmung des Glycerins,

1. In Lösungen von bekanntem Gehalt.

0,1 Glycerin wurden in 10 bzw. 20 cbcm. Wasser gelöst, in einem Kolben mit 5 cbcm. Benzoylchlorid und 35 cbcm. Natronlauge von 10 % versetzt und damit 10—15 Minuten lang unter öfterem Abkühlen und ohne Unterbrechung geschüttelt. Die sich abscheidende Benzoylverbindung wurde nach dem Zerreiben mit der alkalischen Flüssigkeit und kurzem Stehen auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und im Filter bei 100° 2—3 Stunden lang getrocknet.

Es wurden erhalten:

aus 0,1 Glycerin	+ 10 cbcm. Wasser	0,384 gr. Estergemenge,
» 0,1 »	+ 10 » »	0,381 » »
» 0,1 »	+ 10 » »	0,393 » »
» 0,1 »	+ 10 » »	0,387 » »
» 0,1 »	+ 10 » »	0,390 » »
» 0,1 »	+ 10 » »	0,382 » »
» 0,1 »	+ 20 » »	0,385 » »
» 0,1 »	+ 20 » »	0,380 » »

Im Mittel: 0,385 gr. Estergemenge.

Etwas höhere Zahlen wurden bei anderen Versuchen erhalten, als das alkalische Filtrat noch ein zweites Mal mit Benzoylchlorid und Natronlauge in gleicher Weise behandelt wurde, nämlich:

0,391 gr. Estergemenge,
0,396 » »
0,399 » »
0,394 » »

Im Mittel: 0,395 gr. Estergemenge.

Im zweiten Filtrat war kaum noch eine Spur Glycerin nachzuweisen.

Diese Resultate zeigen, dass man unter den angegebenen, leicht zu beobachtenden Verhältnissen immer dieselbe Quantität des Estergemenges erhält, dass geringe Unterschiede in der Concentration der Glycerinlösung auf das Resultat ohne Einfluss sind, dass ferner dieses Estergemenge vorzugsweise aus Tribenzoat besteht, ist bereits durch die Analyse im

letzten Abschnitt bewiesen. Es ist dies aber auch ohne Weiteres schon aus der erhaltenen Ausbeute beim Vergleich mit den theoretischen Zahlen ersichtlich.

Aus 0,1 gr. Glycerin:

Berechn. für Tribenzoat:	Berechn. für Dibenzoat:	Erhalten Estermenge:
0,439	0,326	0,395.

In Lösungen mit wesentlich mehr als 2 % Glycerin verläuft die Esterbildung nicht mehr quantitativ, indem etwas weniger Benzoat, als zu erwarten wäre, erhalten wird.

2. Glycerinbestimmung in Wein, Bier u. anderen Getränken.

Um das Glycerin in Getränken quantitativ als Benzoylverbindung zu bestimmen, ist es notwendig, dasselbe zunächst nach einer der üblichen Methoden zu isoliren. Alsdann sind die oben erwähnten Verhältnisse des Gehaltes (nicht über 0,2 gr.) und der Concentration (0,50—1 % Lösung) herzustellen. Von Wein und Bier, deren Glyceringehalt ein ungefähr bekannter ist — von ersterem 0,5—1 %, von Bier 0,05—1,3 % — lässt sich dies in leichter Weise, eventuell bei einer zweiten Bestimmung erreichen. Die Glycerinlösung ist alsdann mit Benzoylchlorid und Natronlauge zu schütteln und die gewogene Estermenge auf Glycerin umzurechnen. Bei dieser Berechnung ist das Mittel der ersten Reihe von Bestimmungen zu verwenden, welche ergaben, dass 0,385 gr. des unter obigen Umständen gewonnenen Estergemenges 0,1 gr. Glycerin entsprechen.

Da die Kohlehydrate bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge ebenfalls in Wasser und Alkalien unlösliche Ester liefern¹⁾, so ist für diese Glycerinbestimmungen auf deren völlige Entfernung besondere Sorgfalt zu verwenden. Letzteres gelingt, wie die früher citirten Autoren ermittelt haben, dadurch, dass die mit Kalkmilch zur Trockene verdunstete Flüssigkeit mit Alkohol extrahirt und die das Glycerin enthaltende alkoholische Lösung mit dem 1½fachen Volum

¹⁾ E. Baumann, D. Chem. Ges., Bd. XIX. S. 2219.

Aether gemischt wird. Die am besten in einem Kolben auf dem Wasserbade verdunstete alkohol-ätherische Lösung hinterlässt das Glycerin, das — je nach der Menge — in soviel Wasser aufgenommen wird, dass annähernd eine 1—2 procentige Lösung entsteht. Für die Ueberführung in Glycerinbenzoat wird eine Quantität der Lösung verwendet, welche nicht wesentlich mehr als 0,2 gr. Glycerin enthält. Diese wird mit 5 ccm. Benzoylchlorid und 35 ccm. Natronlauge (von 10 %) etwa 10 Minuten lang und unter Abkühlung kräftig durchgeschüttelt. Wenn der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, ist auch das unlösliche Glycerinbenzoat fest geworden¹⁾. Wenn der Niederschlag pulverig ist, so wird er ohne Weiteres, nach Verdünnen der Flüssigkeit, auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Häufig bildet indessen das Glycerinbenzoat zusammengeballte harte Massen. Diese müssen, bevor man sie auf's Filter bringt, mit der alkalischen Flüssigkeit zerrieben werden, um Spuren eingeschlossenen Benzoylchlorids zu beseitigen. Beim Trocknen des Niederschlags im Filter, das vorher zwischen Filtrirpapier abgepresst wird, findet keine Zersetzung des Glycerinbenzoates statt.

Bei der Ausführung von Glycerinbestimmungen nach der eben geschilderten Methode in verschiedenen Sorten von Wein und im Bier ist es zweckmässig, die folgenden Verhältnisse zu beobachten:

a) Ausgegohrene, zuckerarme Weiss- und Rothweine.

20 ccm. werden nach dem Entgeisten mit etwas überschüssigem Kalk²⁾ zur mässigen Trockne eingedampft. Der

¹⁾ Enthält das Glycerin noch Spuren von Alkohol, so bildet sich bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Natronlauge auch Aethylbenzoat, das durch seinen angenehmen Geruch leicht kenntlich ist. In diesem Falle lässt man den Niederschlag mit der alkalischen Flüssigkeit am besten über Nacht stehen, wodurch wieder völlige Verseifung des Aethylbenzoates erzielt wird.

²⁾ Nach Barth (D. Chem. Ges., XIX. R., S. 415) empfiehlt es sich, für je 2 gr. Weinextrakt 3—4 ccm. einer 40 procentigen Kalkmilch zuzusetzen.

Rückstand wird mit 20 cbem. 96procentigem Alkohol in der Wärme ausgezogen. Nach dem Erkalten setzt man 30 cbem. wasserfreien Aether zu und filtrirt nach dem Absetzen unter Nachwaschen des Filters mit wasserfreiem Alkohol-Aether (2 : 3). Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird das Glycerin in 10—20 cbem. Wasser, je nach der Menge, gelöst und mit 5 cbem. Benzoylchlorid und 35 cbem. Natronlauge von 10% während 10—15 Minuten ohne Unterbrechung und unter öfterem Abkühlen kräftig geschüttelt. Das erhaltene Estergemenge wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und in demselben bei 100° während 2—3 Stunden getrocknet. 0,385 des gewogenen Estergemenges entsprechen 0,1 gr. Glycerin.

b) Süssweine.

Auf 20 cbem. Wein ist beim Eindampfen ausser einer grösseren Menge Kalk noch 1 gr. Sand zuzusetzen. Ferner sind Alkohol- und Aethermengen zu verdoppeln. Die Extraktion am Rückflusskühler hat längere Zeit stattzufinden.

c) Biere.

50 cbem. werden mit Kalk und Sand bis fast zur Trockne eingedampft. Der erkaltete Rückstand wird zu feinem Pulver zerrieben und mit 50 cbem. 96procentigem Alkohol behandelt. Für die Abscheidung des Glycerins aus dem Kalkrückstand sehr gehaltreicher Biere, welche immer schwieriger als beim Wein gelingt, ist die von Clausnitzer¹⁾ vorgeschlagene Extraktion in besonderen Extraktionsapparaten sehr geeignet. Nach dem Erkalten setzt man der Flüssigkeit 75 cbem. wasserfreien Aether zu und lässt absetzen. Das aus der abfiltrirten Lösung durch Verdampfen gewonnene Glycerin wird in 5—10 cbem. Wasser gelöst und mit 2—3 cbem. Benzoylchlorid nebst der 7fachen Menge Natronlauge von 10% nach dem oben beschriebenen Verfahren behandelt.

Die folgenden Bestimmungen verschiedener Weine, sowie von Weissbier, über dessen Glyceringehalt ich in der Literatur keine Angaben fand, sind nach diesen Methoden ausgeführt.

1) Zeitschrift für analytische Chemie, Bd. XX, S. 80.

a) 2jähriger badischer weisser Landwein.
20 ccm. desselben ergaben:

	Estergemenge.	Entsprechende Glycerinmenge.	Glycerin-Procente.
1.	0,587	0,1524	0,762
2.	0,574	0,1490	0,745
3.	0,593	0,1540	0,770
4.	0,595	0,1545	0,772
5.	0,610	0,1584	0,792
6.	0,591	0,1535	0,767
7.	0,611	0,1587	0,793
8.	0,572	0,1485	0,742
9.	0,599	0,1555	0,777
10.	0,570	0,1480	0,740

Im Mittel. . . 0,766.

Nach Borgmann's Methode¹⁾ . . 0,807 %.

b) 2jähriger rother Landwein.
20 ccm. desselben ergaben:

	Estergemenge.	Entsprechende Glycerinmenge.	Glycerin-Procente.
1.	0,469	0,1118	0,609
2.	0,475	0,1233	0,616
3.	0,470	0,1220	0,610

Im Mittel. . . 0,611.

Nach Borgmann's Methode. . . 0,713 %.

c) 7jähriger Bordeaux.
20 ccm. desselben ergaben:

	Estergemenge.	Entsprechende Glycerinmenge.	Glycerin-Procente.
1.	0,557	0,1446	0,723
2.	0,546	0,1418	0,709
3.	0,569	0,1477	0,738
4.	0,547	0,1420	0,710

Im Mittel. . . 0,720.

Nach Borgmann's Methode. . . 0,819 %.

¹⁾ Anleitung zur chemischen Analyse des Weines, S. 67.

d) Spanischer Süsswein (Priorato).

20 cbcm. desselben ergaben:

	Estergemenge.	Entsprechende Glycerinmenge.	Glycerin-Procente.
1.	0,430	0,1116	0,558
2.	0,438	0,1137	0,568
3.	0,434	0,1127	0,563
4.	0,398	0,1033	0,516
Im Mittel. .			0,551.

e) Berliner Weissbier.

50 cbcm. desselben ergaben:

	Estergemenge.	Entsprechende Glycerinmenge.	Glycerin-Procente.
1.	0,105	0,0272	0,054
2.	0,128	0,0332	0,066
3.	0,114	0,0298	0,059
Im Mittel. .			0,059.

Bei den ersten Reihen von Glycerinbestimmungen in Wein wurde zur Vergleichung je eine Bestimmung nach dem von Borgmann empfohlenen Verfahren ausgeführt; letzteres lieferte, wie ersichtlich, stets ein um einige $\frac{1}{100}$ bis zu $\frac{1}{10}\%$ höheres Resultat, was ohne Zweifel auf den Beimengungen, welche mit dem Glycerin gewogen wurden, beruht. Man sieht aus diesen Reihen von Bestimmungen, welche, wie ich ausdrücklich hervorhebe, nicht aus einer grösseren Anzahl ausgewählt sind, dass mit dieser Methode eine ziemliche Uebereinstimmung der Resultate erzielt werden kann und dass die Differenzen in den einzelnen Bestimmungen nur geringe Abweichungen vom Mittel des Procentgehaltes an Glycerin darstellen. Es sei noch erwähnt, dass auch die aus dem Glycerin von Wein und Bier gewonnene Benzoylverbindung, ohne die geringste Spur Asche zu hinterlassen, verbrennt, sowie vollkommen stickstofffrei ist.

Die Bestimmung des Glycerins als Benzoat nach der geschilderten Methode bietet gegenüber der bisher üblichen Wägung des Glycerins in Substanz mehrere Vortheile dar, deren wesentlichste sein dürften:

1. Die raschere und leichtere Ausführung; ferner die geringere Gefahr von Verlusten, da man mit kleineren Flüssigkeitsmengen operirt und eine nicht flüchtige Substanz wägt.
2. Die Wägung nicht hygroskopischer, fester, chemischer Verbindungen.
3. Die Beimengung von Salzen, stickstoffhaltigen Stoffen und andere Verunreinigungen sind durch den Gang der Methode ausgeschlossen.

Ich zweifle nicht daran, dass diese Methode der Glycerinbestimmung in den Händen geübterer Analytiker zu noch grösserer Uebereinstimmung der Resultate führen wird, als die oben angeführten Beispiele gezeigt haben; jedenfalls kann man ihren Werth und ihre Brauchbarkeit schon aus den von mir gewonnenen Resultaten beurtheilen.

Freiburg i. Br., im April 1887.

Laboratorium des Professor Baumann.