sicht dampft man das nun erhaltene Filtrat noch einmal zur Trockne ein, behandelt wie oben, um auf diese Weise noch kleine Mengen von Calciumcitrat zu gewinnen, die man gleichfalls auf einem gewogenen Filter sammelt. Aus den gewogenen Niederschlägen berechnet man den Gehalt der Pflanzentheile an Citronensäure.

In Bezug auf Bestimmung des Glyceringehaltes in Rohglycerinen hat F. Filsinger*) in Verfolg seiner Controverse mit Lewkowitsch**) wiederum eine grosse Anzahl von Glycerinproben, sowohl nach der Permanganat-Methode, als auch nach dem Acetinverfahren, untersucht. Verfasser erhielt nach dem Acetinverfahren bedeutend höhere Resultate als nach der Permanganat-Methode, ausserdem lieferten Controlbestimmungen, nach letzterem Verfahren ausgeführt, relativ gut übereinstimmende Resultate, während das Acetinverfahren hierbei häufig zu sehr abweichenden Resultaten führte. Die Richtigkeit der nach der Permanganat-Methode ausgeführten Analysen wurde ausserdem noch häufig durch die Ergebnisse des Fabrikbetriebes bestätigt. Verfasser hält deshalb seine frühere Ansicht, dass das Acetinverfahren zu hohe und unrichtige Resultate liefere, aufrecht und kann sich nicht mit dem Vorschlage von O. Hehner***) einverstanden erklären, für die Analyse von Rohglycerinen das Mittel aus dem Acetin- und Bichromatverfahren zu nehmen.

Neuerdings hat F. Dickmann†) Versuche angestellt, zur Bestimmung des Glycerins dessen Umwandlung in Nitroglycerin zu benutzen.††)

Zunächst gibt der Verfasser eine Uebersicht über die bisher vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes im Nitroglycerin, die sich sämmtlich im Original oder Bericht in dieser Zeitschrift (13, 257; 17, 153, 227; 20, 82; 21, 452) finden. Nach vergleichenden Versuchen gibt Dickmann dem Verfahren von Wolff (diese Zeitschrift 21, 452), welches eine Modification der Kubel-Tiemann-

*) Chemiker-Zeitung 14, 197.

**) Chemiker-Zeitung 13, 93, 127, 191, 659; vergl. auch diese Zeitschrift 28, 359.

***) Diese Zeitschrift 28, 363.

†) Nach eingesandter Dissertation „Ueber die Bestimmung des Glycerins in Form von Nitroglycerin“. Leipzig, Verlag von Gustav Fock.

††) Vergl. Champion und Pellet, diese Zeitschrift 14, 393.

schen Salpetersäurebestimmungsmethode ist, den Vorzug. Er benutzte bei seinen weiteren Versuchen ausschliesslich diese Methode.

Sodann versuchte der Verfasser die Darstellung des Nitroglycerins im Kleinen nach dem in der Praxis angewandten Verfahren in der Absicht reines Trinitroglycerin zu erhalten. Er operirte folgendermaassen:

Zu dem in einem gewöhnlichen, verschliessbaren Wägegläschen abgewogenen Glycerin wurde aus einer Bürette das Nitrirgemisch (bestehend aus 5 Theilen Schwefelsäure von mindestens 66° Be. mit 3 Theilen Salpetersäure von 48° Be., die chlorfrei sein muss und nicht über $\frac{1}{2}$ bis 1 % salpetrige Säure enthalten darf) tropfenweise zugegeben. Das Wägegläschen wurde, um Erwärmung zu vermeiden, während der Operation gut gekühlt. Nach beendeter Reaction wurde der Inhalt des Wägegläschens in einen etwas Wasser enthaltenden Scheidetrichter gegossen und das Wägegläschen mit Wasser nachgespült. Hierauf wurde in den Scheidetrichter Aether gegeben und gut umgeschüttelt, wobei sich das gebildete Nitroglycerin im Aether löst. Die ätherische Lösung wird von der wässrigen getrennt und letztere noch 3—4 mal mit Aether ausgezogen. Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dass trotz der Angaben, dass Nitroglycerin in Wasser vollkommen unlöslich ist, doch nicht zu vernachlässigende Mengen von Nitroglycerin in die wässrige Lösung übergehen, so dass die mehrmalige Ausschüttelung mit Aether unbedingt nöthig ist. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden eine Zeit lang mit Magnesiumcarbonat unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Man filtrirt in ein gewogenes Kölbchen, destillirt unter Vermeidung von Kochen den Aether auf dem Wasserbade ab und wägt das Nitroglycerin nach dem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure. Die Ausbeute an Nitroglycerin war nach der Menge des Säuregemisches und der Zeitdauer seiner Einwirkung verschieden, doch war der Stickstoffgehalt des Nitroglycerins ein ziemlich constanter. Der Verfasser operirte nun in der Weise, dass er anstatt der Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel in dem Nitrirgemisch Phosphorsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid, Chlorzink, saures schwefelsaures Kali oder Gyps benutzte. Hierbei wurden stets Nitroglycerine erhalten, deren Stickstoffgehalt, bei Anwendung ein und desselben wasserentziehenden Mittels, ziemlich constant blieb; dagegen variirten die Stickstoffgehalte der Nitroglycerine, welche bei Anwendung verschiedener wasserentziehender Mittel erhalten wurden, sehr bedeutend. Mit einer einzigen Ausnahme gelang es jedoch niemals, ein Nitroglycerin zu erhalten, dessen Stickstoffgehalt mit dem

für Trinitroglycerin theoretisch erforderlichen (18,5 %) übereinstimmte. Hiernach scheinen bei Versuchen im Kleinen sich stets variable Gemische von Di- und Trinitroglycerin zu bilden; auch glaubt der Verfasser, dass die Handelsnitroglycerine Gemenge von Di- und Trinitroglycerin sind, da auch deren Stickstoffgehalt in den meisten Fällen niedriger ist als der des Trinitroglycerins.

Trotzdem vorstehende Versuche gezeigt hatten, dass es auf diese Weise nicht gelingt, ein Nitroglycerin von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, wurde doch eine Beobachtung gemacht, die sich für die Bestimmung des Glycerins verwerthen liess.

Führt man die Nitrirung mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure aus, so bewirkt jeder Tropfen desselben beim Zusammentreffen mit dem Glycerin eine Trübung durch Ausscheidung von Nitroglycerin. Wendet man dagegen statt der Schwefelsäure Phosphorsäureanhydrid an, so bleibt das Glycerin eine Zeit lang klar und durchsichtig, bis sich die Mischung plötzlich trübt und sich nach kurzer Zeit in zwei Schichten trennt. Fixirt man diesen Moment, so sind die verbrauchten Cubikcentimeter des Säuregemisches dem angewandten Glycerin proportional.

Der Wassergehalt des Glycerins, sowie des Säuregemisches, sind hierbei von Einfluss; bei zu hohem Wassergehalt bleibt die Reaction überhaupt aus. Dagegen ist die Gegenwart von anderen organischen Substanzen für das Eintreten der Reaction nicht störend. Die vollständige Trennung der beiden Schichten vollzieht sich spätestens in 4—5 Stunden. Ueberschreitet man diese Zeit nicht erheblich, trennt die beiden Schichten und bestimmt das gebildete Nitroglycerin, so werden übereinstimmende Resultate erhalten, was der Verfasser durch Versuche bestätigt fand. Er beobachtete, dass die Menge des entstandenen Nitroglycerins zu der des angewandten Glycerins in einem constanten Verhältniss steht.

In Bezug auf die praktische Verwerthbarkeit seiner Methode hat der Verfasser zunächst nur die Anwendung zur Bestimmung des Glycerins im Wein in's Auge gefasst. Die hierüber gemachten Versuche haben aber mit wenigen Ausnahmen zu keinem Ziele geführt. Verfasser extrahirte das Glycerin aus Weinen nach den Angaben von Neubauer und Borgmann.*) 100 cc Wein wurden mit Kalk eingedampft, mit Alkohol

*) Diese Zeitschrift 17, 442.

erschöpft und das Filtrat auf dem Wasserbade auf ein geringes Volum abgedampft. Dann wurde der Rückstand in ein Wägegläschen übergeführt und im Wassertrockenschrank bis fast zur Gewichtconstanz getrocknet. Das so erhaltene Glycerin wurde in der bisherigen Weise nitriert und das Nitroglycerin abgeschieden. In 100 cc Wein wurden gefunden:

Nach Neubauer und Borgmann:

1) 0,667 2) 0,693 3) 0,685 Mittel: 0,682 g Glycerin.

Nach Dickmann:

1) 0,702 2) 0,688 3) 0,706 Mittel: 0,699 g Glycerin.

Mit Ausnahme dieser drei Bestimmungen missglückten aber alle anderen Versuche; in den meisten Fällen war die Nitrirung eine unvollständige oder gelang überhaupt nicht.

Gleichwohl glaubt Verfasser, dass seine Methode bei geeigneter Veränderung sich für die Bestimmung des Glyceringehaltes in Weinen wird anwenden lassen.

Die von den betreffenden Interessenten ja gegenwärtig vielfach besprochene Frage der Bestimmung des Glycerins im Rohglycerin*) hat Dickmann gar nicht berührt, während vielleicht die Methode gerade für diese Aufgabe leichter anwendbar sein dürfte. Einmal handelt es sich hier meist von vorn herein um ziemlich concentrirte Producte, so dass die ganze Extraction mit ihren Fehlerquellen in Wegfall kommen könnte, und andererseits werden bereits, so weit mir bekannt, in den Dynamitfabriken die Bestimmungen des Glycerins durch Ueberführung desselben in Nitroglycerin ausgeführt.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie, Landwirthschaft und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Lenz.

Die zur Bestimmung des Stärkemehles in Vorschlag gebrachten zahlreichen Methoden unterscheidet O. Reinke) in solche mit Hoch-**

*) Vergl. den Beginn dieses Artikels.

**) Zeitschrift f. Spiritusindustrie, durch Dingler's pol. Journ. 268, 91.