schüttelt tüchtig und lange, füllt den Cylinder mit Salzsäure oder Aether bis zur Marke und schüttelt nochmals. Wenn gut gearbeitet wurde, setzt sich der Niederschlag von Chlorsilber rasch ab und die Aetherlösung des Harzes ist ganz rein und durchsichtig. Man liest das Volumen der letzteren ab, entnimmt 50—60 cc derselben mittelst einer Pipette, destillirt den Aether ab, trocknet den Rückstand bei 100° C. und wägt das Harz. Von dem Gewichte desselben muss man für je 10 cc Aetherlösung 1,6 mg in Lösung gegangene Oelsäure in Abzug bringen.

Bezüglich einer Mittheilung von C. R. Alder Wright und C. Thompson*) über denselben Gegenstand, welche besonders Vorsichtsmaassregeln und Correcturen bei Ausführung des Gladding'schen Verfahrens betrifft, kann im Anschluss an Vorstehendes hier wohl auf das Original Bezug genommen werden.

Die Untersuchung des Handels-Glycerins haben Harry L. Sulman und Edward E. Berry**) bearbeitet. Das specifische Gewicht des reinen Glycerins nehmen die Verfasser mit Lenz***) zu 1,2691 bei 13°, beziehungsweise 1,2675 bei 15° C. an. Da das rohe Glycerin der Seifenfabriken in der Regel viel Salze u. s. w. enthält, so entspricht das specifische Gewicht nicht ohne Weiteres dem Glyceringehalt desselben.

Rohes Glycerin ist in der Regel lichtbraun bis nahezu schwarz gefärbt, destillirtes braun bis farblos. Ob destillirtes Glycerin vorliegt, kann durch Verbrennen der Probe an der zurückbleibenden Aschenmenge erkannt werden. Destillirte Glycerine verbrennen ruhig und hinterlassen selten mehr als 0,1 %, niemals über 0,2 % Asche. Rohglycerine der Seifenfabrikation zeigen 9—14 % Asche, von denen meist mehrere Procent Chlornatrium †) sind. In Rohglycerinen der Stearinfabriken, welche mit Kalk, Magnesia oder Zink etc. arbeiten, ist die Menge der Asche veränderlich, jedoch geringer, und dem entsprechend auch das specifische Gewicht. Die in der Asche vorhandenen Salze lassen auf das Verfahren der Herstellung schliessen.

*) Chem. News **53**, 165; Chem. Centralbl. [3. F.] **17**, 443.

) The Analyst **11, 12.

***) Diese Zeitschrift **19**, 297.

†) Ausgenommen bei den nach Darmstädter's Verfahren gewonnenen, welche weniger Chloride und entsprechend mehr Sulfate enthalten. In Rohglycerinen, welche nach Flemming durch Dialyse gereinigt sind, beträgt der Aschengehalt 6—7 %.

Die Rohglycerine der Seifenfabriken sind am reichsten an organischen Substanzen, welche bei der Destillation gefärbte brenzliche Producte erzeugen können. Insbesondere kommt hier Harz in Betracht, welches eventuell dem Destillat einen fluorescirenden Schimmer ertheilt. Harzöle können den destillirten Glycerinen durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden; Glycerine aus Stearinfabriken enthalten keine Harze.

Beim Ansäuern von rohem Glycerin aus Seifenlaugen entsteht oft ein milchig-weisser Niederschlag von Harzsäuren und freiem Schwefel *), dessen Menge von der gewählten Extractionsmethode und davon abhängt, ob vorher etwa Neutralisation stattgefunden hatte. Der Schwefel ist bezüglich Darstellung destillirten Glycerins jedenfalls nicht minder schädlich als Harz. Rohglycerine, welche mit Hülfe des Schwefelsäure-Processes dargestellt sind, enthalten stets Sulfate und meist Sulfite, bisweilen auch beträchtliche Mengen von Sulfiden; die beiden letztgenannten Verbindungen beeinträchtigen die Darstellung von destillirtem Glycerin. Rohglycerine aus Stearinsäurefabriken enthalten etwas fette Säuren, meist Oelsäure.

Die Aschenbestimmung nehmen die Verfasser doppelt vor. Die erste Portion wird verbrannt und der Rückstand nur soweit erhitzt, dass die Chloride nicht verflüchtigt werden; dieser Rückstand wird mit Wasser ausgelaugt, und der Gehalt der Lösung an Chloriden maassanalytisch bestimmt. Rohe Seifenlaugenglycerine enthalten gewöhnlich 5—10 % Chlornatrium. Eine zweite Portion wird verbrannt, der Rückstand weiss gebrannt, gewogen, der Chlorgehalt bestimmt, und dem Gewichte die aus der Differenz der ersten und zweiten Chlorbestimmung berechnete Menge verflüchtigter Chloride zugezählt.

Die Alkalität wird direct acidimetrisch bestimmt, wobei Lackmus am besten als Indicator dient. Rohglycerine der Seifenfabriken enthalten gewöhnlich 0,5—2 % Alkali. Calcium, Zink, Eisen, Magnesium werden wie gewöhnlich in der Asche bestimmt.

Organische Verunreinigungen — Eiweiss und Harz, Farbstoffe, Fettsäuren — sind zum grössten Theil durch Bleiessig fällbar. Sie können annähernd bestimmt werden, indem man das Glycerin hinreichend verdünnt, sorgfältig mit Essigsäure neutralisirt, zur Vertreibung der Kohlensäure erhitzt und der erkalteten Flüssigkeit einen geringen, aber hinreichenden Ueberschuss basisches Bleiacetat unter gutem Umrühren

*) aus den Verunreinigungen der zur Verseifung verwendeten Aetzlauge.

zusetzt. Der Niederschlag wird auf gewogenem Filter gesammelt, gut gewaschen und nach dem Trocknen bei 100—105 ° C. gewogen. Niederschlag und Filter werden jedes für sich unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure verascht, und das Gewicht der Asche (Bleioxyd und Bleisulfat) von demjenigen des Niederschlages abgezogen. Die Menge der so bestimmten organischen Verunreinigungen sollte in destillirten Glycerinen nicht mehr als 0,5—1 % betragen.

Fettsäuren sind oft in solcher Menge vorhanden, dass sie sich beim Verdünnen mit Wasser ausscheiden. Geringere Mengen können in der verdünnten Flüssigkeit durch die Elaidinprobe entdeckt werden; sie scheiden sich beim Durchleiten von salpetriger Säure als flockiger gelber Niederschlag ab.

Acrolein und ähnliche Körper verrathen sich durch ihre bekannte reducirende Einwirkung auf Silbernitrat. Zucker kann nur als Verfälschungsmittel zugegen sein und wird nach bekannten Methoden ermittelt.

Den Glyceringehalt von Rohglycerinen ermitteln die Verfasser, indem sie mit basischem Bleiacetat fällen, den Ueberschuss an Blei mit Schwefelsäure entfernen und den Glyceringehalt der so gereinigten Flüssigkeit nach dem Verfahren von Muter*) oder einer Modification desselben von J. Puls**) bestimmen.

Verunreinigungen von Natrium bicarbonicum. E. Mylius***) macht darauf aufmerksam, dass käufliches Natriumbicarbonat zuweilen Thiosulfat†) enthält. So verunreinigtes Salz würde nach der Methode der Pharmakopöe††) nicht mit Zuverlässigkeit auf Arsen zu untersuchen sein. Die zur Zerstörung der Sulfite vorgeschriebene Jodlösung führt nämlich Thiosulfat in Tetrathionsäure über, welche mit Zink und Säure Schwefelwasserstoff ausgibt, der seinerseits eine Schwärzung des Silbernitratpapiers auch bei Abwesenheit von Arsen verursachen würde. Bei Anwesenheit von Thiosulfat muss man daher zur Oxydation Kalium-

*) Diese Zeitschrift 21, 130.

**) The Analyst 6, 41.

***) Pharm. Centralhalle 27, 268.

†) Zum Nachweis wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, arsenfreies Zink zugefügt, und mit Bleiacetatapier geprüft, ob Schwefelwasserstoff sich unter den entwickelten Gasen befindet.

††) Dieselbe lässt zur verdünnten Säure, bezw. sauren Lösung, Jodlösung bis zur schwachen Gelbfärbung, dann Zink zusetzen und mit Silbernitratpapier prüfen.