an Essigsäure (einschliesslich höherer Fettsäuren), welche höher sind als die im Grossbetriebe zu erhaltende Ausbeute, und zwar beträgt das gefundene Plus mehr als die Fabrikationsverluste ausmachen. Es rührt dies daher, dass der Holzessig neben Essigsäure und höheren Fettsäuren noch Methylalkohol, Essigsäuremethylester und andere Ester, sowie schliesslich Phenole enthält. Der in den Estern enthaltene Säuregehalt wird durch die Titration nicht mit bestimmt, wohl aber wird er in der Fabrikation schliesslich mit gewonnen; die Phenole dagegen erhöhen das Titrationsergebniss. Die beiden Fehlerquellen heben sich theilweise auf; der positive Fehler, den die Phenole veranlassen, überwiegt aber stets den negativen, durch die Ester bedingten.

Man kann beide Fehler ausschliessen, indem man den rohen Holzessig mit Phosphorsäure destillirt und das Destillat titirt. Es destillirt sowohl die freie Säure, als auch die aus den Estern durch die Phosphorsäure in Freiheit gesetzte ab, während die Phenole zurückbleiben. Der Verfasser verfährt folgendermaassen:

20 g Holzessig und 50 g Phosphorsäure von 15° Baumé werden in eine Retorte gebracht und langsam abdestillirt, so dass Tropfen um Tropfen übergeht. Wenn die Hälfte überdestillirt ist, unterbricht man den Process, fügt 25 cc Wasser hinzu und destillirt auf's Neue. Dies wiederholt man so oft, bis ein Tropfen des Destillates blaues Lackmuspapier nicht mehr sofort röthet. Die vereinigten Destillate werden dann titirt.

Der Gehalt an Estern kann in derselben Weise ermittelt werden, wie man die Esterzahl in der Fettanalyse bestimmt. Die Verseifung erfolgt durch dreistündiges Kochen mit wässriger Natronlauge am Rückflusskühler. — Aus der directen Titration, aus der Titration des in beschriebener Weise erhaltenen Destillates und aus dem Estergehalt kann man schliesslich auch die Acidität der vorhandenen Phenole berechnen.

Bestimmung des Glycerins nach der Acetinmethode. Gelegentlich einer Untersuchung über die Synthese der Acetine theilt A. C. Geitel¹⁾ mit, dass es ihm beim Acetyliren von vollkommen reinem Glycerin (vom specifischen Gewicht 1,2654) nicht gelang, nach der von Bene-

¹⁾ Journal für praktische Chemie [N. F.] 55, 417.

dikt und Cantor¹⁾ angegebenen Methode 100 % Glycerin zu finden. Die erhaltenen Zahlen lagen zwischen 97 % und 98,1 %.

Nachweis und Analyse des Saccharins.²⁾ Nachdem sich einzelne der bisher üblichen Methoden zum Nachweis des Saccharins im Bier etc. als unzuverlässig, andere als unsicher erwiesen haben, arbeiteten A. Herzfeld und F. Wolff³⁾ das folgende Verfahren aus, mit dessen Hülfe man sichere Resultate gewinnen soll. 500 cc der zu untersuchenden Flüssigkeit (Bier etc.) werden nach Zusatz einiger Tropfen Phosphorsäure mit dem doppelten Volumen Aether eine Viertelstunde lang geschüttelt, und der ätherische Auszug im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt. Das ätherische Extract wird auf einige Cubikcentimeter eingeengt und auf einen Asbestpfropfen gegossen. Letzterer wird bei 100° getrocknet und in einen Sublimationsapparat gebracht, der aus zwei in einander passenden Glasröhren aus gewöhnlichem Apparatenglas von 40 cm Länge und etwa 15 mm lichter Weite besteht.

Die engere Röhre wird zur Hälfte in die weitere eingeführt, und die Verbindungsstelle durch Ueberziehen eines Gummischlauches luftdicht verschlossen. Nun wird der Asbestpfropfen in die Mitte der weiteren Röhre vor das Ende der engeren gebracht und das hintere Ende der weiteren Röhre durch Ansetzen eines Vorstosses, dessen verengter Theil aus einem Capillarrohr besteht, geschlossen. Dieses Capillarrohr wird mit einem Wasserstoffapparat, und das freie Ende der engeren Röhre mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Man erhitzt nun vorsichtig den Theil des Rohres, in welchem sich der Asbestpfropfen befindet, unter gleichzeitigem Durchleiten von Wasserstoff und bei einem Druck von 40 mm Quecksilbersäule. Die zu erhitzende Stelle wird am Besten mit einem Kästchen aus Asbestpappe umgeben, in welchem sich ein Thermometer befindet. Die Temperatur soll nicht über 350° steigen.

Gewöhnlich destillirt zunächst eine braune Flüssigkeit, dann sublimirt eine dicke braune, theilweise krystallinische Masse. In letzterer ist das

1) Vergl. diese Zeitschrift **28**, 357.

2) Ich benutze diese Gelegenheit, einen in meinem vorhergehenden Referat über Saccharin (diese Zeitschrift **36**, 532) stehen gebliebenen Fehler zu verbessern. Es ist dort auf S. 532, Z. 4 v. u. und auf S. 534, Z. 10 v. o. an Stelle von „o-sulfaminbenzoësaures Ammon“ zu setzen: „o-sulfobenzoësaures Ammon.“

L. G.

3) Zeitschrift d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie **48**, 558; durch Zeitschrift f. öffentl. Chemie **5**, 109.