

1) Die Zahlen, welche mit Meyer'schem Reagens erhalten werden, haben nur einen annähernden Werth. 2) In verdünnten Lösungen fallen die Resultate stets höher aus. Hierfür ist entweder eine Correctur anzubringen, oder die Titration ist mit einer Lösung von bekanntem Gehalte (1 : 200—300) zu wiederholen. 3) Der Einfluss von Alkohol und Jodiden (bis zu einem gewissen Grade auch von Chloriden und Bromiden) auf die Bildung des Niederschlages ist nicht zu verkennen, doch ist derselbe ein günstiger, da das Ende der Reaction schärfer erkennbar ist.

Bei einem Ueberschuss von Jodkalium werden zwar bei gewissen Alkaloiden übereinstimmende Resultate erzielt, aber für eine allgemeine Anwendung ist das Verfahren nicht zu empfehlen.

Ueber die Methoden zur Bestimmung der Amide in Pflanzen-extracten und zur Bestimmung des Asparagins und Glutamins hat E. Schulze*) und über den Stickstoff des Ammoniaks, der amid-amidischen und amin-amidischen Verbindungen, welche in Naturproducten enthalten sind, hat in analytischer Hinsicht Antonio Longi**) Mittheilungen gemacht. Die Arbeiten erlauben jedoch keinen Auszug, so dass ich sie hier nur erwähnen kann.

Zur Bestimmung des Glycerins sind eine Anzahl von neuen Methoden vorgeschlagen worden, welche sich von den bisher üblichen namentlich durch die endgültige Bestimmungsform des in bekannter Weise abgeschiedenen Glycerins unterscheiden.

L. Legler***) schlägt vor, das abgeschiedene Rohglycerin mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu oxydiren und aus der Quantität der gebildeten Kohlensäure auf die Menge des Glycerins zu schliessen. Der Verfasser hat sich durch besondere Versuche überzeugt, dass unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen vollständige Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser stattfindet.

Er nimmt die Bestimmung in einem Fresenius-Will'schen Kohlensäurebestimmungsapparat vor, in dessen eines Kölbchen die Glycerinlösung und eine concentrirte Lösung von saurem chromsaurem Kali kommt, das andere Kölbchen wird mit concentrirter Schwefelsäure beschickt, die zum Theil in das erste Kölbchen übergesaugt wird und dort Zer-

*) Landwirthschaftliche Versuchsstationen **30**, 459 und Journal für praktische Chemie [N. F.] **31**, 233.

) Landwirthschaftliche Versuchsstationen **32, 15.

***) Repertorium d. analytischen Chemie **6**, 631.

setzung bewirkt, während der Rest zum Trocknen der Kohlensäure dient. Der Gewichtsverlust ergibt die Kohlensäure und diese mit 0,697 multiplicirt liefert die Menge des Glycerins.

Der Verfasser empfiehlt etwa 0,75 — 1 g Glycerin zu oxydiren. Für jedes $\frac{1}{4}$ g ist zur Oxydation etwa 1 Stunde erforderlich.

Bei der Anwendung dieses Principis zur Bestimmung von Glycerin im Wein dampft der Verfasser wie gewöhnlich mit Kalkmilch und Quarzsand ein und extrahirt mit 96 procentigem Alkohol. Den durch Verjagen des Alkohols erhaltenen Rückstand löst er in Wasser und unterwirft diese Lösung der Oxydation. Da in dem Rohglycerin immerhin noch einige andere, gleichfalls durch die Einwirkung der Oxydationslösung Kohlensäure bildende Körper enthalten sein können, und da durch die gewöhnlich übliche Fällung dieser Stoffe mit Aether-Alkohol nach seinen Angaben stets bedeutende Glycerinmengen mit niedergeschlagen werden sollen, so schlägt Legler vor, einen Correctionswerth in Abzug zu bringen, der sich bestimmen lässt, indem man das Rohglycerin in Wasser löst, einen Theil der Lösung im Ganzen oxydirt und einen anderen Theil mit einer ammoniakalischen Bleizuckerlösung fällt. Die mit der Bleizuckerlösung ausgewaschene Fällung wird in Essigsäure gelöst, zur Austreibung der Kohlensäure und überschüssiger Essigsäure etwas eingedampft und der Rückstand dann wie vorher oxydirt. Man kann die Correctur wohl auch ein für allemal feststellen. Nach Legler entspricht dieselbe für 100 cc Wein 0,035 g Glycerin.

Bei Bier verfährt Legler wie beim Wein. Bei Süssweinen entfernt er zunächst den Zucker, indem er ihn durch Erhitzen mit Barytwasser zersetzt, wobei Säuren gebildet werden, deren Barytsalze in Alkohol unlöslich sind.

Man invertirt zunächst mit Salzsäure etwa noch vorhandenen Rohrzucker und verwendet so viel Wein, dass in demselben etwa 3 g Extract enthalten sind. Man dampft mit überschüssigem Barytwasser (auf 1 g Extract 2,6 g Ba OH) zunächst so weit ein, bis kein Wasser mehr entweicht, mischt den Rückstand mit etwa 8 g Quarzsand und zieht unter gutem Umrühren 4 mal mit je 80 cc 85 procentigem Alkohol aus. Die Auszüge vereinigt man, destillirt den Alkohol ab, und oxydirt den Rückstand. Für Süssweine muss eine besondere Correctur ermittelt werden.

C. F. Cross und E. J. Bevan*) haben diese Methode nach der von ihnen angegebenen Modification der Chromsäureverbrennung, bei der

*) Chem. News 55, 2.

die Kohlensäure nicht gewogen, sondern gemessen wird, mit gutem Erfolg ausgeführt. *)

O. Hehner **) benutzt gleichfalls die Oxydation des Glycerins mit saurem chromsaurem Kali zur Bestimmung dieses Körpers, ermittelt jedoch nicht die Menge der gebildeten Kohlensäure, sondern die Menge des verbrauchten Kaliumbichromats. 7,486 Theile des letzteren entsprechen 1 Theil Glycerin.

Während die Methoden von Legler und Cross und Bevan kleine Flüssigkeitsmengen erfordern und deshalb die Bestimmung des Glycerins in verdünnten Lösungen nicht erlauben, ist Hehner's Methode auch in diesem Falle anwendbar.

Der Verfasser studirte die Bedingungen, unter denen völlige Oxydation eintritt, ausführlich und fasst sie in folgende Sätze zusammen: 1) In concentrirter Lösung wird das Glycerin bei Gegenwart von Säure völlig oxydirt. 2) In sehr verdünnter Lösung tritt auch bei mehrere Stunden langem Erhitzen keine vollständige Oxydation ein. 3) Durch die Gegenwart von Salzsäure wird die Oxydation nicht vollständiger. 4) in Lösungen, welche etwa 10 % concentrirte Schwefelsäure enthalten, tritt auch bei sehr verdünnten Lösungen im Verlauf von 2 Stunden völlige Oxydation ein. 5) Beim Eindampfen sehr verdünnter Glycerinlösungen auf die Hälfte tritt ein Verlust an Glycerin nicht ein. 6) Bei Gegenwart von Alkohol in der Flüssigkeit lässt sich derselbe leicht völlig entfernen, wenn man dieselbe über freiem Feuer rasch auf die Hälfte eindampft, während dies beim Eindampfen auf dem Wasserbade nicht gelingt.

Die Ausführung der Bestimmung des Glycerins in Fetten geschieht in der Weise, dass man etwa 3 g Fett mit alkoholischem Kali verseift, auf etwa 200 cc verdünnt, die Seife mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die unlöslichen Fettsäuren abfiltrirt. Das Filtrat sammt Waschwasser, etwa 500 cc, wird nun in einem bedeckten Becherglase rasch bis auf die Hälfte eingedampft, dann mit 25 cc concentrirter Schwefelsäure und mit 50 cc concentrirter Bichromatlösung (80 g Kaliumbichromat und 150 cc concentrirte Schwefelsäure im Liter enthaltend) versetzt. Man erhitzt nun zwei Stunden fast bis zum Sieden, hierauf titirt man den Rest des Bichromates mit einer Lösung von Mohr'schem Salz

*) Vergl. diese Zeitschrift 26, 97.

**) The Analyst 12, 44.

(schwefelsaures Eisenoxydulammon), die 150 g des Salzes im Liter enthält, wobei man einen kleinen Ueberschuss der Eisenlösung zusetzt. Diesen misst man dann mit einer, gegenüber der concentrirten 10fach verdünnten Kaliumbichromatlösung zurück unter Anwendung von Ferridcyankalium als Indicator. Selbstverständlich wird der genaue Gehalt sämmtlicher Lösungen gegen einander und derjenigen der Bichromatlösung gegen eine aus abgewogenem Eisendraht hergestellte Eisenoxydullösung zuvor ermittelt.

Der Verfasser hat sich überzeugt, dass die löslichen Fettsäuren durch Kaliumbichromat unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen nicht oxydirt werden, so dass deren Gegenwart die Anwendbarkeit der Methode nicht beeinträchtigt.

E. Baumann*) hat bei Gelegenheit einer Mittheilung über die Bildung von Benzoësäureestern durch Schütteln der Alkohole mit Benzoylchlorid und Natronlauge**) darauf aufmerksam gemacht, dass sich diese Reaction bei dem Glycerin zur Bestimmung desselben eignen werde, da sich die entstehende Verbindung als ein unlöslicher Niederschlag abscheidet, der allerdings gewöhnlich ein Gemenge der verschiedenen Benzoësäureglycerinester ist.

R. Diez***) hat daraufhin die näheren Bedingungen studirt, unter denen sich ein Niederschlag von constanter Zusammensetzung erhalten lässt, welcher sich zur Wägung eignet. Er fand, dass stets, selbst wenn man Glycerin mit einer unzureichenden Menge von Benzoylchlorid und Natronlauge behandelt, vorwiegend Di- und Tribenzoat entstehen, und dass, wenn man eine bis zu 10 % Glycerin enthaltende Lösung mit überschüssigem Benzoylchlorid und Natronlauge schüttelt, ein constant zusammengesetztes Gemisch des Di- und Tribenzoësäureglycerinesters ausgefällt wird, welches zwar nicht alles Glycerin enthält, aber doch ein so constantes Verhältniss zu dem im Ganzen vorhandenen Glycerin zeigt, dass sich die Methode sehr wohl zur quantitativen Bestimmung eignet.

Durch eine Reihe von gut übereinstimmenden Versuchen hat Diez festgestellt, dass, wenn man etwa 0,1 g Glycerin, in 10 oder 20 cc Wasser gelöst, mit 5 cc Benzoylchlorid und 35 cc 10procentiger Natronlauge 10—15 Minuten lang schüttelt, den sich abscheidenden Niederschlag

*) Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft zu Berlin **19**, 3218.

**) Die Reaction eignet sich auch zur Nachweisung von Methylalkohol im Aceton, sowie zur annähernden Bestimmung von Aethylalkohol.

***) Zeitschrift für physiologische Chemie **11**, 472.

mit der alkalischen Flüssigkeit zerreibt (um ein Einschliessen von Benzoylchlorid zu vermeiden), nach kurzem Stehen auf einem bei 100° getrockneten Filter sammelt, mit Wasser auswäscht und 2—3 Stunden bei 100° trocknet, auf 0,1 g Glycerin 0,385 g Estergemenge erhalten wird.

Zur Bestimmung des Glycerins im Wein und Bier verfährt Diez im Wesentlichen wie bei den bisher üblichen Methoden, wägt aber den nach dem Verdampfen des Aetheralkohols verbleibenden Rückstand nicht, sondern behandelt ihn in der oben beschriebenen Weise, wobei man dafür Sorge trägt, dass nicht mehr als 0,2 g Glycerin zur Einwirkung kommen und zwar in 0,5—1 procentiger Lösung.

Von den in der Originalabhandlung angeführten Beleganalysen sei hier eine Versuchsreihe angeführt.

2jähriger badischer weisser Landwein.

20 cc ergaben:

	Estergemenge	entsprechend Glycerin	
		g	%
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	0,1488	0,740

Mittel 0,766

Nach Neubauer und Borgmanns Methode ergab derselbe Wein 0,807

Ein ähnliches Verhältniss zeigen alle Bestimmungen nach der neuen Methode im Vergleich zu den nach Neubauer und Borgmann ausgeführten, was der Verfasser dadurch erklärt, dass bei letzterem Verfahren bekanntlich kein reines Glycerin gewogen wird.

Alfred H. Allen*) hat die Methode von Benedikt und Zsigmondi**) geprüft und in reinen wässrigen Lösungen genaue Resultate

*) The Analyst 11, 52.

**) Vergl. diese Zeitschrift 25, 587.

erhalten. Bei der Bestimmung des Glycerins in Fetten und Oelen ergab sich die Schwierigkeit, dass sich weder in äthylalkoholischer noch auch, wie Benedikt und Zsigmondi vorschlagen, in methylalkoholischer Lösung verseifen lässt, da der Alkohol nicht wieder ganz ohne Glycerinverlust durch Eindampfen entfernt werden kann,*) und weil der im Handel vorkommende Methylalkohol auch stets solche Mengen von Oxalsäure liefert, dass die Genauigkeit der Methode dadurch wesentlich beeinträchtigt wird. Der Verfasser zieht daher eine Verseifung mit wässrigem Alkali in Druckflaschen vor. 10 g Oel, 49 g Aetzkali und 25 cc Wasser werden unter öfterem Umschütteln 6—10 Stunden lang in einer Flasche mit festgebundenem Kautschukstopfen im siedenden Wasserbade erhitzt. Im übrigen wird im Wesentlichen nach der Methode von Benedikt und Zsigmondi verfahren.

Eine Modification des Verfahrens von Benedikt und Zsigmondi hat Ad. Jolles**) angegeben. Er verwendet nämlich nicht das übermangansaure, sondern mangansaures Kali.

Die Verwendung des übermangansauren Kalis in alkalischer Lösung bietet den Uebelstand, dass man nicht nur so viel Oxydationsmittel zusetzen kann, bis eben der Zweck erreicht ist, sondern einen gewissen Ueberschuss desselben anwenden muss. Hierbei scheidet sich ein an den Wänden haftender, ein grosses Volumen einnehmender Niederschlag von Mangansuperoxyd und Manganoxyd in wechselnden Mengen aus, dessen Auswaschung ziemlich viel Zeit in Anspruch nimmt.

Dem gegenüber vollzieht sich die Oxydation des Glycerins mit einer alkalischen Lösung von mangansaurem Kali nach der Formel $C_3H_8O_3 + 6K_2MnO_4 = CO_2 + C_2H_2O_4 + 3H_2O + 6K_2MnO_3$ ganz glatt unter Entfärbung der grünen Lösung des mangansauren Kalis, so dass sich der Endpunkt leicht und sicher erkennen lässt, und unter Abscheidung eines rasch zu Boden fallenden, leicht auswaschbaren Niederschlages. Da sich hierbei also ein Ueberschuss sehr leicht vermeiden lässt, so ist auch die Gefahr ausgeschlossen, dass sich aus Alkohol Oxalsäure bilden könne, indem sich bei dem geringen Ueberschuss des Oxydationsmittels und bei gewöhnlicher Temperatur höchstens etwas Aldehyd bilden kann. Es können demnach Fette, deren Glyceringehalt bestimmt werden

*) Vergl. hierzu jedoch die Angabe Hehner's in diesem Artikel.

**) Zeitschrift für die chemische Industrie 1887, Heft 22; vom Verfasser eingesandt.

soll, mit alkoholischem Kali verseift werden, (d. h. es braucht keine Lösung von Kali in Methylalkohol angewandt zu werden, was bei der ursprünglichen Benedikt-Zsigmondi'schen Methode nothwendig war.)

Bei der Bestimmung des Glycerins in wässrigen Lösungen verfährt Jolles folgendermaassen:

Zu der mit 5 g Kalihydrat versetzten Glycerinlösung — deren Glyceringehalt 0,3 g möglichst nicht übersteigen soll — setzt man allmählich bei gewöhnlicher Temperatur eine alkalische Kaliummanganatlösung hinzu, die am besten in der Weise dargestellt wird, dass man 3 bis 4 g Kaliummanganat in eine Literflasche bringt, 5 g Kalihydrat hinzufügt und zu 1 l auffüllt. Die grüne Kaliummanganatlösung erleidet nach dem Hinzufügen zu der Glycerinlösung unter Entfärbung eine Zersetzung, und zwar geht die Entfärbung um so langsamer vor sich, je näher man dem Ende der Oxydation kommt.

Bei einiger Uebung lässt sich die Endreaction genau innehalten und jedenfalls kann die Oxydation des Glycerins als beendet angesehen werden, sobald die Flüssigkeit durch Hinzufügung eines geringen Ueberschusses der Kaliummanganatlösung einen grünen Schimmer zeigt, der auch nach längerem Stehen nicht verschwindet. Die so ausgeführte Ueberführung des Glycerins in Oxalsäure ist in verhältnissmässig kurzer Zeit vollführt. Zur Reduction des geringen Ueberschusses von Kaliummanganat genügt die Hinzufügung einer Spur von schwefliger Säure, wobei das Mangan sich in Form von Superoxyd abscheidet.

Die Bestimmung der Oxalsäure nach Ueberführung in das Kalksalz wird dann in bekannter Weise ausgeführt.

Zur Bestimmung des Glycerins in Fetten verseift man etwa 3 g Fett mit alkoholischer Kalilauge und verdünnt auf etwa 200 cc. Die Anwendung von Aethylalkohol beeinflusst, wie schon angegeben, die Glycerinbestimmung nicht. Der Alkohol wird dann durch vorsichtiges Abdampfen verjagt, damit der bei der Oxydation durch mangansaurer Kali entstehende Niederschlag nicht unnöthigerweise vergrössert werde — da doch die Oxydation des Alkohols zu Aldehyd unter Bildung von MnO_2 vor sich geht — und derselbe, wie aus Folgendem hervorgeht, nicht die freien Fettsäuren in Lösung bringe.

Darauf zersetzt man die Seife mit verdünnter Salzsäure, erwärmt bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden haben, filtrirt, wäscht gut nach, setzt einen Ueberschuss von Alkali hinzu und geht mit der alka-

lischen Kaliummanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur in der bereits angegebenen Weise vor.

Bemerkt sei noch, dass die löslichen Fettsäuren, welche ausser dem Glycerin in der zu oxydirenden Flüssigkeit enthalten sind, die Glycerinbestimmung in keiner Weise beeinflussen, sofern der Process, wie angegeben, ausgeführt wird.

Ueber die Flüchtigkeit des Glycerins mit den Wasserdämpfen hat Otto Hehner*) Versuche angestellt, aus denen sich ergibt, dass das Glycerin sich beim Eindampfen einer wässrigen Lösung sicher nicht verflüchtigt, so lange dieselbe weniger als 50 % Glycerin enthält, ja selbst beim Kochen einer 73,8 % enthaltenden Lösung entwich kein, oder so gut wie kein Glycerin.

Die Versuche des Verfassers wurden in der Weise ausgeführt, dass die Lösungen von bekanntem Gehalt in einem bedeckten Becherglas über der directen Flamme längere Zeit in lebhaftem Sieden erhalten wurden, wobei das verdampfende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt wurde, so dass die Concentration nahezu dieselbe blieb.

Hierauf wurden die Lösungen auf ein bestimmtes Volumen gebracht und in aliquoten Theilen derselben durch Oxydation mit Chromsäure das Glycerin bestimmt.**)

Die Abweichung der Resultate dieser Versuche von denen, welche Nessler und Barth***) früher mitgetheilt haben, erklärt sich daraus, dass diese Autoren in jedem einzelnen Versuch ganz zur Trockne eindampften und den Rückstand eine bestimmte Zeit lang trockneten. Von dem hierbei erhaltenen Verlust subtrahirten sie denjenigen, den sie erhielten, wenn sie die gleiche Menge trockenen Glycerins ebenso lange auf 100° C. erhitzten, wie der Eindampfungsrückstand getrocknet wurde.

Aus Hehner's Versuchen wird es wahrscheinlich, dass die von Nessler und Barth constatirten Verluste erst während des Stadiums eintraten, in dem die letzten kleinen Wassermengen weggingen, während mit der Hauptmenge der Wasserdämpfe kein Glycerin weggeführt wurde.

*) The Analyst 12, 65.

**) Vergl. diesen Artikel p. 518.

***) Diese Zeitschrift 21, 44 und 23, 329.