

Über die Ausführung der Versuche ist folgendes zu bemerken. Bei Versuch 22 und 23 wurden die Bleisalze aus neutraler wässriger Lösung mit wässriger Bleiacetatlösung gefällt und in feuchtem Zustand mit Äther behandelt. Bei Versuch 24 wurden die ebenso dargestellten Bleisalze vor dem Extrahieren 3—4 Stunden auf 110—120° erhitzt. Bei Versuch 25 geschah die Entwässerung durch wiederholtes Eindampfen mit Alkohol. Bei Versuch 26 wurde statt mit wässrigen Lösungen mit solchen in 50%igem Alkohol gearbeitet und die Bleisalze ebenfalls durch Eindampfen mit Alkohol entwässert. Versuch 27 ist eine Wiederholung von 26, die erhaltenen Fettsäuren (51,4%) wurden aus saurer wässrig-alkoholischer Lösung nochmals gefällt, durch Alkohol entwässert und mit Äther ausgezogen. Bei Versuch 28 wurden zunächst die Fettsäuren abgeschieden und im übrigen wie bei Versuch 5 verfahren. Bei Versuch 29 wurde von einer Filtration ganz abgesehen, die abgeschiedenen Talgfettsäuren wurden in wenig Alkohol gelöst, mit 1 g Bleiacetat, ebenfalls in Alkohol gelöst, eingedampft und der Rückstand direkt mit Äther behandelt. Bei Versuch 30 wurden die aus neutraler wässriger Lösung gefällten Bleisalze nach Farnsteiner direkt mit Benzol behandelt. Anstatt die beim Erkalten abgeschiedenen Salze wiederholt aus Benzol umzukristallisieren, was sicher mit Verlusten verbunden ist, wurden sie, wie bei den übrigen Versuchen, mit Salzsäure und Petroläther zersetzt¹⁴⁾. Versuch 31 unterscheidet sich von dem vorhergehenden nur dadurch, daß die Bleisalze vor der Extraktion durch Eindampfen mit Alkohol getrocknet wurden.

Auf Grund der obigen Resultate muß man bezüglich der Löslichkeit der gesättigten und ungesättigten Bleisalze in Äther zu ganz ähnlichen Anschauungen kommen, wie sie oben für die Löslichkeit der Lithiumsalze in 50%igem Alkohol entwickelt wurden. Ferner zeigen die Versuche 22—29 deutlich, daß sowohl die gesättigten als die ungesättigten Bleisalze in wasserfreiem Äther leichter löslich sind als in wasserhaltigem. Bei Anwendung des letzteren erhält man wohl eine größere Menge der gesättigten Fettsäuren, gleichzeitig bleiben aber auch mehr ungesättigte ungelöst zurück. Infolge dessen sind die Resultate dem wahren Wert gegenüber einige Prozente zu hoch, dagegen bei Anwendung wasserfreien Äthers einige Prozente

¹⁴⁾ Dies ist um so notwendiger, je höher die Jodzahl des zu untersuchenden Fettes liegt. Die Oxydation der ungesättigten Bleisalze scheint in Benzollösung eine stärkere zu sein als in ätherischer.

zu niedrig. Die nach Farnsteiner in etwas bequemerer Weise erhaltenen Resultate stimmen mit den höheren, nach Varrentrapp erhaltenen, genügend überein, naturgemäß darf man bei Fettanalysen die Ansprüche an die Genauigkeit nicht so hoch spannen wie etwa bei einer Schwefelsäurebestimmung. Auch das Leinöl lieferte nach Farnsteiner und nach Varrentrapp übereinstimmende Resultate:

Versuch 32. Angew. 4,930 g Leinöl, erhalten aus den in kaltem Benzol unlöslichen Bleisalzen

0,389 g = 7,9% feste, schwach gelbliche Fettsäuren,
Schmelzp. derselben 53—54°,
Jodzahl , 13,9.

Nach Varrentrapp waren erhalten worden²⁾ 8,0—8,2%, Schmelzp. 53—54°, Jodzahl 10,6 bis 14,3.

Trotz der großen Mängel beider Methoden glaube ich doch dafür plädieren zu sollen, daß sie mehr als bisher zur Fettuntersuchung herangezogen werden. Arbeitet man stets nach derselben Schablone, so stimmen die erhaltenen Resultate befriedigend überein. Daß sie nur einen relativen Wert haben, muß natürlich immer festgehalten werden. Man könnte dem vielleicht dadurch Rechnung tragen, daß man die aus den unlöslichen Bleisalzen abgeschiedenen Fettsäuren nicht etwa „gesättigte“, sondern nur „feste“ nennt und stets Schmelzpunkt und Jodzahl mit angibt. Eine Bestimmung der ungesättigten (flüssigen) Fettsäuren über die Bleisalze halte ich dagegen nicht für empfehlenswert, besonders bei Ölen mit hoher Jodzahl und Oxydationen absolut nicht zu vermeiden.

Nachschrift.

Die vorstehende Abhandlung war schon in Druck gegeben, als mir eine Arbeit von Farnsteiner¹⁵⁾ bekannt wurde, welche auf einem anderen Wege ebenfalls zu einem total absprechenden Urteil über die Lithiummethode kommt.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Calciums.

✓ Von ENGELBERT KETTLER.

(Eingeg. 11.7. 1904.)

Zur Entgegnung des Herrn Dr. ing. O. S. Brück vom 8. Juli 1904, Heft 28 (S. 953) dieser Z. auf meine Arbeit (s. S. 685) habe ich zu bemerken, daß Herr Dr. Brück diesen Artikel mit wenig Aufmerksamkeit gelesen hat, denn

¹⁵⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1904, Heft 2.

aus den Worten: „Um allen diesen Übelständen aus dem Wege zu gehen, wandte ich folgende Methode an, die in den mir bekannten analytischen Lehrbüchern nur wenig Beachtung findet usw.“, geht klar und deutlich hervor, daß ich mir wohl bewußt war, nichts absolut Neues erbracht zu haben, sondern daß es mir lediglich darauf ankam, diese im Prinzip bestehende Methode weiter auszuarbeiten. Wenn diese Methode auch Herrn Dr. Brück umständlich erscheint, so ist sie doch von allen „Fehlerquellen“ freizusprechen. Die Bedenken, die Brück gegen die Fällung des Calciums mit oxalsaurem Ammonium in essigsaurer Lösung hegt, sind unberechtigte. In vielen Fällen ist es unumgänglich nötig, die Fällung in essigsaurer Lösung vorzunehmen. Sollte im Lehrbuch von Menschutkin dieser Fall der Calciumbestimmung nicht Berücksichtigung gefunden haben? Die von Brück angeführte und empfohlene Methode, das Calciumoxalat in Carbonat überzuführen, und in dieser Form zur Wägung zu bringen, ist mir bekannt und liefert ohne Zweifel bei richtiger Arbeitsweise sehr genaue Resultate. Auf der andern Seite steht es fest, daß man das Glühen des Calciumsulfats sorglos bei dunkler Rotglut vornehmen darf, ohne eine Zer-

setzung zu befürchten, während man bei der von Brück empfohlenen Methode, bei der Überführung des Oxalats in Carbonat, große Vorsicht walten lassen muß; denn wenn das Calciumcarbonat durch Unvorsichtigkeit zum Teil in Calciumoxyd verwandelt worden ist, ist diese Methode umständlicher und langwieriger, als die von mir empfohlene. Ich nehme an, dieser Fall sei eingetreten, das Calciumoxalat sei teilweise in Oxyd umgewandelt worden, wie es mir die Reaktion auf Curcumapapier anzeigt, so habe ich folgende große Zahl von Operationen auszuführen:

1. Quantitatives Abspritzen des Curcumapapiers.
2. Abdampfen der Flüssigkeit, der etwas Ammoniumcarbonat zugesetzt worden ist.
3. Trocknen des Rückstandes im Trockenschrank, um die letzten Anteile von Feuchtigkeit zu beseitigen, da bei sofortigem Glühen über freier Flamme leicht Verluste entstehen können.
4. Vertreiben des Ammoniumcarbonats und schwaches Glühen des Rückstandes bis zur Gewichtskonstanz.
5. Nochmalige Prüfung mit Curcumapapier.

Referate.

II. 3. Explosivstoffe.

Anton Mikolajczak. Über Dinitroglycerin.
(Glückauf 1904, 629.)

Das Dinitroglycerin weist gegenüber dem bisher in der Sprengtechnik verwendeten Trinitroglycerin erhebliche Vorteile auf. Dasselbe stellt ein geruchloses Öl dar, welches gegen Stoß und Schlag bedeutend unempfindlicher ist wie das Trinitroglycerin, und welches selbst bei strenger Winterkälte nicht gefriert. Auch gegen hohe Temperaturen zeigt es sich unempfindlich und mit einer Flamme entzündet, brennt es ruhig ab, ohne zu detonieren. Bei monatelanger Lagerung zeigt es sich vollständig stabil. Auch als Gelatinierungsmittel ist es ausgezeichnet zu verwenden, indem es Kolloidumwolle schon in der Kälte in viel größerem Maße gelatiniert wie das Trinitroglycerin. Setzt man das Dinitroglycerin den bisher gebräuchlichen Tinitroglycerin enthaltenden Sprengstoffen zu, so hat man es in der Hand, je nachdem man mehr oder weniger von diesem Körper verwendet, die explosiven Eigenschaften des Trinitroglycerins herabzusetzen und auch den Gefrierpunkt desselben zuerniedrigen, Vorteile, die für die Praxis von höchster Bedeutung sind. *Cl.*

A. Marshall. Bestimmung der Feuchtigkeit in Nitroglycerinsprengstoffen. (J. Soc. Chem. Ind. 23, 154—158.)

Der dazu empfohlene Apparat besteht aus einer Aluminiumschale und einem Glaskegel von bestimmten Dimensionen, ebenso ist die Vorbereitung der Probe, welche in der Originalarbeit genau beschrieben ist, inne zu halten, da sonst ein Teil des Nitroglycerins sich ver-

flüchtigt oder auf andere Weise Verluste entstehen können. Bei Ausführung der Bestimmung wird Cordit oder ein anderer Nitroglycerin enthaltender Sprengstoff gemahlen und gesiebt. 5 g des abgesiebten Sprengstoffs werden in die Aluminiumschale eingewogen, dann der Glaskegel auf die Schale gesetzt und wieder gewogen. Nun wird die Schale 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und der Gewichtsverlust bestimmt. Gegenüber ausgesprochenen Zweifeln an der Richtigkeit dieser Methode bemerkt der Verfasser, daß Wasser und Aceton sich etwa 1000 mal so rasch verflüchtigen wie das Nitroglycerin, und daß bei Innehaltung der angegebenen Versuchsbedingungen Verluste an Nitroglycerin nicht eintreten können. In einem Anhang bespricht Verfasser die möglichen Fehlerquellen der Methode und weist nach, daß der Verlust an Nitroglycerin etwa 0,0002—0,0005 g pro Stunde beträgt, daß auch nicht die geringste Menge Feuchtigkeit zurückbleibt, und daß während des Mahlens und Siebens keine Verluste an Feuchtigkeit ein treten.

Die etwaigen Ungenauigkeiten überschreiten nicht 1/500%, so daß diese Methode in der Praxis alle Beachtung verdient. *Cl.*

H. W. Brownsdon. Volumetrische Methode zur Bestimmung des Knallquecksilbers. (Chem. News 89, 303—304.)

Zersetzt man Knallquecksilber mit überschüssiger Natriumthiosulfatlösung, so erhält man eine alkalische Lösung, in welcher sich durch Titration des Alkalis mit $1/10\text{-n}$. Schwefelsäure das Knallquecksilber leicht bestimmen läßt.

Das Einstellen der Säure soll auf folgende