

Gemisch bestehend aus:	Wirkl. enthaltend: Proc.	Ge- funden: Proc.
Talg und Paraffin	Paraffin	22,71 22,6
Stearinsäure u. Paraffin	-	9,58 9,75
Ricinusöl u. Vaselineöl	Vaselineöl	20,60 20,4
Rüböl u. Mineralöl	Mineralöl	16,45 16,6
Cottonöl u. Mineralöl	-	14,23 14,4
Gelbes Bienenwachs u. Paraff.	Paraffin	17,42 17,55
Weisses - - -	Paraffin	19,20 19,1
Wachs, Harz u. Paraffin	Paraffin	14,00 14,2
Compositionskerze	—	71,7

Wien, am 20. Juli 1888.

Laboratorium
Prof. Dr. J. J. Pohl.

Über die Bestimmung des Glyceringehaltes von Rohglycerinen.

Von

Rudolf Benedikt und Mathias Cantor.

Zur Bestimmung des Handelswerthes von Rohglycerinen fehlt es bisher an einem leicht und rasch durchführbaren Verfahren. Die meisten der zur Bestimmung des Glyceringehaltes vorgeschlagenen Verfahren geben unsichere Resultate, so insbesondere auch die in letzter Zeit von verschiedenen Seiten vorgeschlagene Oxydation mit Chromsäure, da dabei auch andere organische Bestandtheile zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden.

Die Permanganat-Methode von Benedikt und Zsigmondy (Jahresb. 1885 S. 1103), welche sich zur Bestimmung des Glyceringehaltes von Fetten und verdünnten wässrigen Glycerinlösungen vorzüglich bewährt hat, kann allerdings auch zur Prüfung des Rohglycerins verwendet werden, doch muss die mit Wasser verdünnte Probe zur Entfernung gewisser Verunreinigungen erst mit Bleiessig gefällt, vom Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure gefällt und neuerdings filtrirt werden, bevor dasselbe mit Permanganat oxydirt werden darf.

R. Diez (Z. f. physiol. Chem. 11 S. 472) führt die Glycerinbestimmung in Wein und anderen Getränken mit Hilfe der Baumann'schen Reaction (Ber. deutsch. G. 19 S. 3221) aus. Die glycerinhaltige Flüssigkeit wird mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt, die krystallinische aus einem Gemenge von Glycerindi- und tribenzoat bestehende Ausscheidung getrocknet und gewogen.

Dabei bleibt stets ein Theil des Glycerins in Lösung, deshalb bestimmt Diez die Ausbeute aus reinem Glycerin empirisch und nimmt an, dass dieselbe unter den Ver-

suchsbedingungen, welche er vorschreibt, constant sei.

Wir konnten auch bei genauester Einhaltung seiner Angaben nicht zu genügend übereinstimmenden Zahlen gelangen, auch dann nicht, als wir den Glyceringehalt des gewogenen Estergemenges nach der Köttsorfer'schen Methode bestimmten, indem wir die Verseifungszahl ermittelten und für je 1 Mol. Natronhydrat 1 Mol. Benzoesäure weniger 1 Mol. Wasser von dem Gewichte der Ester in Abzug brachten.

Es liegt uns ferne, deshalb dem Verfahren von Diez seine Anwendbarkeit in der Weinanalyse absprechen zu wollen, da in derselben Abweichungen von 3 bis 8 Proc. des Glyceringehaltes von nicht zu grossem Belang sein dürften, für die Gehaltsbestimmung von Handels- und Rohglycerinen sind solche Differenzen aber viel zu gross.

Wir schlagen für diesen Zweck das „Acetatin-Verfahren“ vor, welches rasch und mit hinreichender Genauigkeit zum Ziele führt. Demselben liegt folgendes Princip zu Grunde:

Glycerin geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid quantitativ in Triacetin über. Löst man sodann in Wasser und neutralisirt die freie Essigsäure genau mit Natronlauge, so lässt sich hierauf die Menge des in Lösung befindlichen Triacetins leicht durch Verseifen mit Natronlauge und Zurücktitriren des Überschusses bestimmen. Zur Ausführung des Versuches bereitet man:

1. $\frac{1}{2}$ -bis $\frac{1}{1}$ -Normalsalzsäure, deren Titer auf das Genaueste gestellt sein muss.

2. Verdünnte, nicht titrirte Natronlauge mit nicht mehr als 20 g Natronhydrat im Liter. Des bequemeren Arbeitens halber verbindet man das Gefäss, in welchem sie aufbewahrt wird, mit einer Nachflussbürette.

3. Concentrirte, etwa zehnprocentige Natronlauge. In die 1 bis 1,5 l fassende Flasche setzt man mittels Kautschukpfropfens eine 25 cc-Pipette ein, deren oberes Ende mit einem Stücken Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen ist.

Man wägt 1 bis 1,5 g der Probe in einem weithalsigen Kölbchen mit kugelförmigem Boden von etwa 100 cc Inhalt ab, fügt 7 bis 8 g Essigsäureanhydrid und etwa 3 g entwässertes Natriumacetat hinzu und kocht 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden am Rückflusskühler. Man lässt etwas abkühlen, verdünnt mit 50 cc Wasser und erwärmt zum beginnenden Sieden. Dies muss ebenfalls am Rückflusskühler geschehen, da das Triacetin, wie wir durch den Versuch festgestellt haben, mit Wasserdämpfen ziemlich leicht und unzersetzt flüchtig ist.

Hat sich das am Boden befindliche Öl gelöst, so filtrirt man in einen weithalsigen Kolben von 400 bis 600 cc Inhalt ab, wo-

durch die Flüssigkeit von einem meist weissen und flockigen Niederschlag getrennt wird, welcher bei Rohglycerinen ziemlich reichlich sein kann und den grössten Theil der organischen Verunreinigungen enthält. Man wäscht das Filter gut nach, lässt das Filtrat vollständig erkalten, fügt Phenolphthalein hinzu und neutralisirt genau mit der verdünnten Natronlage. Der Übergang ist bei einiger Aufmerksamkeit leicht zu erkennen; die Neutralität ist erreicht, wenn sich die schwach gelbliche Farbe der Flüssigkeit in Röthlichgelb verwandelt. Eine eigentliche Rothfärbung tritt erst bei einem zu vermeidenden Überschuss der Lauge ein. Die Neutralisation muss in der Kälte und mit verdünnter Lauge (nicht stärker als halbnormale) erfolgen, da das Triacetin sonst schon zum Theil verseift wird.

Man füllt nun die in die zehnpromcentige Lauge eingesetzte Pipette und lässt sie in die Flüssigkeit ablaufen. Die Pipette muss bei jedem Versuch in genau gleicher Weise entleert werden, was am leichtesten erreicht wird, wenn man nach dem Ausfliessen des Flüssigkeitsstrahles immer dieselbe Anzahl von Tropfen (z. B. drei) nachlaufen lässt. Man kocht eine Viertelstunde und titirt den Überschuss der Lauge mit Salzsäure zurück. Hierauf ermittelt man den Natrongehalt von 25 cc Lauge, welche man in der angegebenen Weise abmisst, durch Titration mit Salzsäure.

Beispiel: 1,324 g Glycerin.
 25 cc Lauge neutralisiren 60,5 cc Norm. Salzs.
 Zum Zurücktitriren verbraucht 21,5 - - -
 Zur Zerlegung des Triacetins
 verbraucht 39,0 cc Norm. Salzs.
 1 cc Normalsalzsäure entspricht $0,092 : 3 = 0,03067$ g Glycerin.

Somit enthielt die Probe:
 $0,03067 \times 39 = 1,1960$ g Glycerin oder 90,3 Proc.

Erwähnt sei noch, dass wir in einem Glycerinpech noch 45 Proc. Glycerin fanden.

Untersuchung von Fetten auf einen Gehalt an Diglyceriden. Aus der Leichtigkeit, mit welcher sich Glycerin in Triacetin verwandeln lässt, kann geschlossen werden, dass auch die Mono- und Diglyceride der höheren Fettsäuren beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Triglyceride übergeführt werden können. Damit ist ein neues Hilfsmittel zur Untersuchung der Fette gegeben, indem sich nunmehr ein Gehalt an Mono- oder Diglyceriden direct bestimmen lässt.

Sei M das Moleculargewicht des Diglycerides, a die Verseifungszahl des Fettes vor und b nach der Acetylierung, so ist, da 56,1 das Moleculargewicht des Kalihydrats, 42 das Äquivalent des

Restes C_2H_5O ist, der Procentgehalt des Fettes an dem Diglycerid:

$$D = \frac{100 M (b - a)}{5600 - 42 b}$$

Man habe z. B. Rübsölstearin auf seinen Gehalt an Dierucin $C_2H_5(OC_{22}H_{41})_2OH$ zu prüfen, welches Will und Reimer (Ber. deutsch. G. 19 S. 3320) darin aufgefunden haben.

Man bestimmt die Verseifungszahl, acetylirt 20 bis 50 g Fett nach der Vorschrift von Benedikt und Ulzer (Z. 1887 S. 150) und ermittelt neuerdings die Verseifungszahl. Dieselbe ist für reines Dierucin = 153,3, für acetylirtes Dierucin = 217,4. Das Moleculargewicht des Dierucins ist = 732.

Man habe gefunden a = 46,0, b = 67,8, somit ist:

$$D = \frac{100 \times 732 \times 21,8}{5600 - 42 \times 67,8} = 30 \text{ Proc. Dierucin.}$$

Wenn der Gehalt an Diglyceriden sehr gering ist, dürfte es sich empfehlen, die gebundene Essigsäure nicht durch Verseifung, sondern nach dem Reichert'schen Verfahren zu bestimmen.

Die Rechnung gestaltet sich etwas schwieriger, wenn das Fett Glyceride von Oxyfettsäuren enthält, da dieselben ebenfalls eine Acetylzahl ergeben. Man stellt sodann aus etwa 50 g der Probe die freien Fettsäuren dar und bestimmt deren Acetylzahl.

Reimer und Will (Ber. deutsch. G. 20 S. 2385) geben nun speciell für Rübsöl an, dass die darin enthaltene flüssige Säure nicht Ölsäure, sondern eine der Ricinusölsäure isomere Oxyölsäure (Rapinsäure) sei. Dies steht jedoch mit der niedrigen Acetylzahl der Rübsäuren in Widerspruch, welche von Benedikt und Ulzer zu 6,3 gefunden wurde, entsprechend einem Gehalt von nur 3,8 Proc. an Oxyölsäuren. Demnach kann die „Rapinsäure“ das dritte Sauerstoffatom nicht in Form einer Hydroxylgruppe enthalten.

Dass die Untersuchung der Rübsäuren durch die Arbeiten von Reimer und Will noch nicht abgeschlossen ist, geht auch daraus hervor, dass Rübsöl aus der Hübl'schen Lösung 100 Proc. Jod aufnimmt und die von Reimer und Will im Rübsöl gefundenen Säuren weit niedrigere Jodzahlen haben, nämlich:

Erucasäure	75,2
Behensäure	0,0
Rapinsäure	85,2

Es muss somit mindestens noch eine Säure aus der Linol- oder Linolensäurereihe, und zwar in grossen Mengen vorhanden sein.

Das Dierucin ist das einzige Diglycerid, welches bisher aus natürlichen Fetten isolirt wurde, und es muss noch dahingestellt bleiben, ob dasselbe auch schon in frischgepresstem Rübsöl enthalten ist.

Allen hat neuerdings die Vermuthung ausgesprochen, dass das Japanwachs Dipalmitin enthalte. Die directe Prüfung in

der angegebenen Weise gab ein negatives Resultat. Die Verseifungszahlen des acetylierten und des ursprünglichen Wachses wurden genau gleich, nämlich zu 222 gefunden.

Bell erhielt bei der Verseifung des Kuhbutterfettes mit unzureichender alkoholischer Kalilauge ein bei $4,4^{\circ}$ schmelzendes Öl, welches er für ein Diglycerid hielt. Wir haben den Versuch wiederholt und in der That ein dünnflüssiges, stark nach Buttersäureäther riechendes Öl erhalten, welches jedoch bei der Verseifung keine nachweisbare Glycerinmenge lieferte und zum grössten Theile aus Fettsäureäthylestern bestand.

Über die bei der Verwendung des Wassergases zu industriellen Zwecken erforderlichen Vorsichtsmassregeln.

Von
G. Lunge.

Durch den Fabrikinspector Dr. Schuler war das schweizerische Industrie-Departement auf die mit der Benutzung des Wassergases zu industriellen Zwecken verknüpften Möglichkeiten einer gesundheitlichen Schädigung der Arbeiter hingewiesen worden. Dies veranlasste das Departement zur Einsetzung einer Expertencommission, bestehend aus dem Verfasser (als Vorsitzenden), dem Dr. O. Wyss, Professor der Hygiene in Zürich und dem Director des Berner Gaswerkes, Herrn Rothenbach, mit Zuziehung der Fabrikinspectoren. Im Folgenden gebe ich den von mir verfassten Bericht der Commission an das Departement (mit Weglassung der formellen Einleitung) ferner das Gutachten des Prof. Wyss wieder, und bemerke schliesslich, dass die von uns vorgeschlagenen Massregeln auf Antrag des Industriedepartements von dem schweizerischen Bundesrathe genehmigt und in Form einer Verfügung im Bundesblatte veröffentlicht worden sind.

„Es muss in erster Linie festgestellt werden, dass unter dem Worte „Wassergas“ von den Industriellen zwei ganz verschiedene Gasarten verstanden werden, wodurch einige Verwirrung angerichtet wird. Das wirkliche Wassergas wird erzeugt, indem man überhitzten Wasserdampf ohne Luftbeimengung durch glühenden Koks od. dgl. durchleitet, wobei ein Gemenge von ungefähr 50 Raumtheilen Wasserstoff, 40 Kohlenoxyd und 10 Kohlensäure, Stickstoff u. dgl. entsteht. Dieses Gas wird zur Erzeugung ganz hoher

Hitzegrade, sowie, mit Hinzuziehung anderer Factoren, zur Beleuchtung angewendet. Es ist in Amerika sehr verbreitet, aber in Europa erst seit wenigen Jahren, in eigentlicher Ausbildung, eingeführt worden. In der Schweiz besteht bis jetzt erst ein einziger kleiner Apparat für Erzeugung an wirklichem Wassergas, nämlich bei Gebrüder Sulzer in Winterthur, welche denselben eigentlich nur als Versuchsapparat betrachten, und noch immer an demselben weiter studiren. Es sind zwar von einer Seite her Versuche gemacht worden, das grössere Publicum dafür zu interessiren, dass das Wassergas zur öffentlichen Beleuchtung aufgeführt werde, aber einen Erfolg hat dies bisher nicht gehabt. Ehe an eine öffentliche Benutzung des Wassergases zu Leucht- und Heizzwecken, analog dem gewöhnlichen Leuchtgas, gedacht werden kann, müsste die Vorfrage gelöst sein, diesem an sich geruchlosen Gase auf irgend welchem Wege einen noch viel stärkeren Geruch als dem gewöhnlichen Leuchtgas zu ertheilen, da das Wassergas seines hohen Kohlenoxydgehaltes wegen mindestens fünfmal so giftig als das Leuchtgas ist, und seine Benutzung im geruchlosen Zustande für das allgemeine Publicum dadurch ganz ausgeschlossen erscheint. Es wird zwar behauptet, dass man in allerneuester Zeit es dahin gebracht habe, dem Wassergase in der That einen penetranten und bleibenden Geruch zu ertheilen, aber wir brauchen dieser Frage erst später näher zu treten, da das wirkliche Wassergas zur Zeit in der Schweiz noch keine industrielle Verwendung gefunden hat, und im fernerem, weil die von uns für das sofort zu besprechende „Halbwassergas“ empfohlenen Vorsichtsmassregeln auch auf das wirkliche Wassergas angewendet werden können und sollten.

Was in der Schweiz unter dem Namen „Wassergas“ angewendet wird, ist, abgesehen von dem Sulzer'schen Falle, etwas ganz anderes, nämlich ein Gas, welches dadurch erhalten wird, dass man in einen gewöhnlichen, mit natürlicher Zugluft oder Gebläse betriebenen „Gasgenerator“ Wasser oder Wasserdampf zutreten lässt. Der Wasserdampf wird von der glühenden Kohle im Generator zersetzt, und mischen sich die Zersetzungsproducte dem gewöhnlichen Generatorgase bei. Man nennt daher dieses Gasgemenge in der Industrie „Mischgas“ oder „Generatorwassergas“ oder auch „Halbwassergas“, welchen letzteren Ausdruck wir als den bezeichnendsten hier beibehalten wollen. Es gibt eine Anzahl von Systemen zur Erzeugung solchen Gases, welche sich jedoch