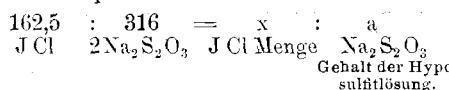
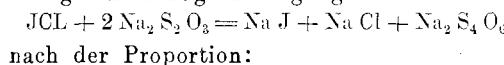


ist. Wenn man diesen Umstand in der Fettanalyse benutzt, so gelangt man zu „Chlorjodzahlen“, die den Jodzahlen analog, aber nicht mit denselben identisch sind. Die Titration erfolgt in der Weise, dass man die Jodmonochloridlösung zunächst mit Natriumhyposulfitlösung versetzt, bis die durch ausgeschiedenes Jod braungefärbte Lösung wieder hellgelb geworden ist. Dann verdünnt man wie bei der Bestimmung der Jodzahl mit Wasser und titriert nach Zusatz von Stärkekleister bis zur Farblosigkeit. Die Berechnung des Titers der Lösungen erfolgt unter Zugrundelegung der Gleichung:



Man erhält so die Menge Jodmonochlorid, welche einem Cubikcentimeter der Hyposulfitlösung entspricht. Die Berechnung der Chlorjodzahl erfolgt in gleicher Weise wie bei der Hübl'schen Jodzahl. Es wurden bei den verschiedenen Ölen folgende Chlorjodzahlen beobachtet:

Erdnussöl I	56,6	II	55,91
Leinöl I	77,03	II	76,7
Sesamöl I	65,3	II	65,0
Rüböl I	50,4	II	50,06
Mohnöl I	43,4	II	43,4
Ricinusöl I	44,24	II	43,88

Die Chlorjodzahlen, die noch weiter vervollständigt werden sollen, sind zum Ersatz der Jodzahlen wohl kaum geeignet. Bei den Schwierigkeiten, welche die Fettanalyse bietet, können aber die Chlorjodzahlen neben den Hübl'schen Jodzahlen immerhin werthvolle Fingerzeige geben.

Nach den günstigen Erfahrungen, welche mit der Bestimmung der Jodzahlen vermittels der Chlorjodlösung gemacht wurden, lag es nahe, die Chlorjodlösung durch Bromjod zu ersetzen, da letztere Verbindung noch billiger wie Chlorjod zu erhalten ist und leichter rein dargestellt werden kann, weil ein Jodtribromid nicht zu existiren scheint (Bornemann l. c.). Man gewinnt das Bromjod durch einfaches Zusammenbringen der Componenten bei einem kleinen Bromüberschuss, der eventuell durch Destillation im Wasserbade unter Einleitung von Kohlensäure zu entfernen ist. Man erhält unter einander übereinstimmende Zahlen, die von den Jodzahlen jedoch verschieden sind, obgleich der Titer nach Zusatz von Jodkaliumlösung bestimmt wurde. Die Lösung enthielt im Liter 1 Molekül BrJ (20,7 g). Es seien folgende Zahlen mitgetheilt:

Mandelöl I	58,5	II	58,6
Olivenöl I	52,6	II	52,81
Erdnussöl I	62,9	II	63,29

Im Handel wird ein Präparat als „Jodtribromid nach Kramer“ bezeichnet. Dieses Produkt ist sicher nach den Feststellungen Bornemanns über die Nichtexistenz des Jodtribromids ein Gemenge. Die Verbindung liefert andere Werthe als das Jodmonobromid. Auf diese Verhältnisse soll später bei Gelegenheit näher eingegangen werden.

Über Fehlerquellen in der Alkalimetrie.

Von

Dr. P. Dobriner.

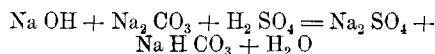
(Mittheilung aus dem analytischen Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.)

In Heft 3 dieser Zeitschrift (1895, Seite 79) hat Fr. Scheiding auf einen angeblichen Fehler bei der Titration von Säuren mit Normallauge hingewiesen. Der Verfasser hält es für fehlerhaft, Titrationen von Säuren, ohne zu erhitzen, unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator mittels Normalnatronlauge, „die stundenlang in offener Flasche“ der Luft ausgesetzt war, auszuführen. Sicherlich kann man es nicht als correct bezeichnen, Normallauge längere Zeit der Luft auszusetzen; jedoch halte ich den Fehler, der nur durch die Aufnahme von Kohlensäure bedingt wird, für äusserst minimal.

Dann hat Scheiding gefunden, dass es einen bedeutenden Unterschied ausmache, ob man eine heiße Säurelösung direct mit Normallauge titriert, oder aber nach der Neutralisation wiederum mit 1 cc Normalsäure ansäuert, aufkochte und wiederum neutralisierte. Im letzteren Falle wird auf dieselbe Menge Säure weniger Lauge verbraucht. Das Verhältniss zwischen Säure und Lauge werde immer grösser, je häufiger man die Operation, Zusatz von Säure, Aufkochen und nochmaliges Neutralisieren wiederhole. Scheiding schreibt dieses dem Umstände zu, dass es auch bei 10 Minuten langem Kochen nicht gelänge, alle Kohlensäure aus der Flüssigkeit auszutreiben.

Es liegt auf der Hand, dass man zu vollständig differierenden Resultaten gelangen muss, wenn man unter Benutzung einer Lauge, die einen relativ hohen Gehalt an Carbonat enthält, in obiger Weise verfährt.

Bei einer directen Titration, ohne zu erhitzen, wirkt die Alkalinität des Carbonats nur zur Hälfte. Die Titration verläuft im Grossen und Ganzen nach der Gleichung:



wenn man die Säure zur Lauge zufliessen lässt und auf Entfärbung der mit Phenolphthalein

ist, kann man abwechselnd geringe Mengen Säure zusetzen, aufkochen und wiederum neutralisieren, ohne dass das Verhältniss zwischen Säure und Lauge geändert wird.

Säure		Versuchsreihe I.			Lauge	
Gesammtverbrauch	Zusatz seit der letzten Neutralisation	Gesammtverbrauch	Zusatz seit der letzten Neutralisation	Insgesamt weniger		
cc	cc	cc	cc	cc		
50,00	—	49,90	—	0,10		
52,00	2,00	51,40	1,50	0,60		
53,00	1,00	52,38	0,98	0,62		
54,10	1,10	53,38	1,00	0,72		
56,10	2,00	55,36	1,98	0,74		
58,10	2,00	57,36	2,00	0,74		
59,20	1,10	58,41	1,05	0,79		

Säure		Versuchsreihe II.			Lauge	
Gesammtverbrauch	Zusatz seit der letzten Neutralisation	Gesammtverbrauch	Zusatz seit der letzten Neutralisation	Insgesamt weniger		
cc	cc	cc	cc	cc		
50,00	—	50,00	—	0,00		
52,00	2,00	51,50	1,50	0,50		
53,00	1,00	52,50	1,00	0,50		
54,00	1,00	53,50	1,00	0,50		
56,00	2,00	55,50	2,00	0,50		
58,10	2,10	57,60	2,10	0,50		
59,40	1,30	58,88	1,28	0,52		

gefärbten Flüssigkeit titriert. Lässt man dagegen die Lauge zur Säure zufliessen, so geht derselbe Process vor sich, nur dass zuletzt eine geringe Menge des Bicarbonats in Carbonat zurückverwandelt wird, wodurch eben die Endreaction hervorgerufen wird. Dass die Lösung noch Bicarbonat enthält, erkennt man an dem Freiwerden von Kohlensäure beim Erhitzen der Flüssigkeit; hierbei nimmt die anfangs schwach gefärbte Lösung in Folge der Bildung von Carbonat eine intensiv rothe Färbung an.

Hat man dagegen nach der Neutralisation in der Kälte nach Zusatz von überschüssiger Säure gekocht, so kommt die Alkalinität des Carbonats vollständig zur Geltung und wird man demnach auf dieselbe Menge Säure weniger Lauge verbrauchen.

Bei den Versuchen Scheiding's liegen die Verhältnisse nicht ganz so, da er die heissen Lösungen titriert, wobei sich etwas weniger Bicarbonat bildet.

Die grosse Differenz zwischen den ersten beiden Versuchen Scheiding's ergibt sich also aus dem oben Gesagten. Merkwürdig war es aber, dass bei weiterem Zusatz von geringen Mengen Säure, Aufkochen und Neutralisieren auf dieselbe Menge Säure nicht dieselbe Menge Lauge verbraucht wurde.

Ich habe diese Versuche wiederholt und wie die beiden angeführten Versuchsreihen zeigen, habe ich die Beobachtung Scheiding's nicht bestätigen können. Sobald einmal durch Kochen der mit überschüssiger Säure versetzten Lösung die Kohlensäure entfernt

Die Abweichung zwischen den Versuchen Scheiding's und den meinigen kann ich nur dem Umstände zuschreiben, dass die von Sch. benutzte Lauge so stark carbonathaltig war, dass das beim Zurücktitriren mit der geringen Menge Lauge gebildete Bicarbonat schon störend wirkte.

Was nun die Fehler anbetrifft, die sich beim directen Titriren von Säuren mit Normalläugen, ohne zu erhitzen, ergeben sollen, so möchte ich Folgendes bemerken.

Der Begriff „Normallauge“ ist streng genommen nicht ein festliegender. Er besteht nur im Verhältniss zum Begriff „Normalsäure“ und ist abhängig von der Wahl des Indicators und der Art und Weise der Titration. Hat man sich der Mühe unterzogen, eine Normallauge herzustellen, die frei von Carbonaten ist, so hat man bei Benutzung von Phenolphthalein als Indicator keine Überlegung zu treffen, ob man die Titration in der Kälte oder heiss auszuführen hat.

Ganz anders ist aber der Fall, wenn die Normallauge einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Carbonaten enthält. In diesem Falle ist die Lauge nicht stets gleichwertig.

In dem hiesigen analyt. Laboratorium haben wir uns nie der Mühe unterzogen, eine von Carbonaten freie Normallauge herzustellen.

Im Gegentheil benutzen wir zur Darstellung derselben die caustische Soda des Handels, die etwa 3 bis 5 Proc. kohlensaures Natron enthält. Seit Jahren haben wir aber

die Praxis geübt, für die so dargestellte Normallauge eine sogenannte „kalte“ und „heisse“ Stellung der Lauge auf Säure auszuführen.

Erstere wird erhalten durch die directe Titration von Säure und Lauge bei gewöhnlicher Temperatur, ohne zu erhitzen. Ist die Neutralisation erreicht, so fügt man 2 bis 3 cc Normalschwefelsäure hinzu, kocht etwa 10 Minuten und titrirt wiederum mit Lauge zurück. Das nunmehrige Verhältniss von Säure und Lauge bezeichnen wir als die „heisse“ Stellung. Beispielsweise entsprechen von der von uns verwandten Normallauge

kalt 100 cc Lauge	==	100,00 cc N-Säure, mithin
heiss 100 -	==	100,97 -
		== 1,0097

Der Titer der Normalsäure wird in bekannte Weise mittels reinem kohlensauren Natron bestimmt. Den Überschuss der Säure wählt man so gross, dass nach dem Vertreiben der Kohlensäure noch etwa 2 bis 3 cc Lauge zum Neutralisiren verwandt werden. Für die Berechnung ist es alsdann ganz irrelevant, ob man die kalte oder heisse Stellung für das Verhältniss von Lauge und Säure zu Grunde legt.

Hierin bin ich mit Scheiding einverstanden, dass man sich von jeglicher Überlegung, ob man kalte oder heisse Stellung zu benutzen hat, frei hält, wenn man stets alle Säuretitrationen in der Weise ausführt, dass man mit einem Überschuss von etwa 2 bis 3 cc Normalsäure kocht und dann neutralisiert. Man muss alsdann bei Anwendung carbonathaltiger Lauge die heisse Stellung benutzen. Zugeben will ich noch, dass beim Titriren in der Wärme der Umschlag ein schärferer ist.

In der Praxis aber, wo es sich um Zeitersparniss handelt, würde es zu weit führen, bei jeder Titration 10 Minuten lang zu kochen. Und wenn es sich um die Titration von flüchtigen Säuren handelt, ist ein Kochen mit überschüssiger Säure nicht immer statthaft.

Wie ich weiter unten zeigen werde, halte ich ein solches Arbeiten für vollkommen unnötig, da man bei Titrationen, bei gewöhnlicher Temperatur, ohne zu erhitzen ausgeführt, absolut richtige Resultate erhält, wenn man die kalte Stellung benutzt, d. h. das Verhältniss zwischen Normallauge und Säure unter denselben Umständen bestimmt, als man nachher die Titration der zu untersuchenden Säure vornimmt.

Hinweisen möchte ich hierbei, dass nur alsdann absolut richtige Resultate erhalten werden, wenn man die Lösungen der zu untersuchenden Säuren mittels ausgekochtem

kohlensäurefreien Wasser bereitet. Für die meisten Analysen, bei welchen ein Mehr- oder Minderverbrauch von 0,1 cc Normallauge kaum ins Gewicht fällt, ist ein Arbeiten mit ausgekochtem Wasser unnötig.

Bei der penibelsten Bestimmung, der Constatirung des Gehalts an freiem Anhydrid in rauchender Schwefelsäure, bei welcher bei Anwendung von 2 g Substanz ein Plus oder Minus von 0,1 cc Normallauge einen Fehler von 1,1 Proc. SO_3 ausmacht, titriren wir auch heiss unter Benutzung der heissen Stellung. Aber auch in diesem Falle erhält man genügende Übereinstimmung der Resultate, wenn die Lösung des Oleums mit

kalt 100 cc Lauge	==	100,000 normal
heiss 100 -	==	1,0097 -
		== 1,0097

ausgekochtem kohlensäurefreien Wasser bereitet wird.

Ich wende mich nun zu den von mir ausgeführten Bestimmungen.

Säure		Lauge
cc		cc
10,00	entsprechen	9,99
20,00	-	19,97
30,00	-	29,94
40,00	-	39,90
50,00	-	49,90

Vorstehende Tabelle gibt das Verhältniss zwischen Säure und Lauge von 10 zu 10 cc an.

Die Titrationen wurden bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt (kalte Stellung). Trotz des relativ hohen Gehaltes an Carbonat ist doch das Verhältniss zwischen Lauge und Säure als ein constantes zu bezeichnen.

49 g einer verdünnten Schwefelsäure, deren Gehalt gewichtsanalytisch zu 87,41 Proc. bestimmt war, wurden unter Vermittlung von ausgekochtem Wasser zum Liter gelöst.

50 cc dieser Lösung wurden direct mit Normallauge titriert.

Es wurden verbraucht

a) 43,76 cc		Mittel == 43,79 cc,
b) 43,80 -		
c) 43,82 -		

mithin war die Schwefelsäure 87,58 procentig.

Die neutralisierten Lösungen wurden mit je 3 cc Normalschwefelsäure angesäuert, 10 Minuten lang im Kochen erhalten und wiederum neutralisiert.

Es wurden im Ganzen verbraucht

a) 46,35 cc Lauge		Mittel == 46,37 cc.
b) 46,35 -		
c) 46,42 -		

Da die Lauge für derartig ausgeführte Bestimmungen 1,0097 normal ist, so sind die obigen 46,37 cc gleich 46,82 cc Normallauge.

Mithin ergibt sich nach dieser Bestimmungsart der Gehalt der Schwefelsäure zu 87,64 Proc.

Es lässt sich mithin die Bestimmung von Schwefelsäure auch durch directe Titration mit einer Natronlauge, die einen relativ

hohen Gehalt an Natriumcarbonat besitzt, ausführen.

Nehmen wir an, die bereitete Lösung der Schwefelsäure stelle eine Lösung von 40 g rauchender Schwefelsäure (Oleum) zum Liter dar.

Der Gehalt an freiem Anhydrid würde sich nach der Titration in der Kälte zu

32,38 Proc. SO_3 ,

unter Benutzung der heissen Stellung zu

32,71 Proc. SO_3

ergeben. Die Übereinstimmung ist demnach eine genügende.

Es könnte nun der Einwand erhoben werden, dass die erzielte Übereinstimmung deshalb nur eine so gute ist, weil die Stellung von Lauge und Säure ungefähr mit derselben Anzahl cc ausgeführt worden ist, als zur Titration der verdünnten Schwefelsäure erforderlich waren. Meines Erachtens ist dieser Weg zwar der einzige richtige.

Aus der folgenden Versuchsreihe (heisse Stellung) ergibt sich aber evident, dass das Verhältniss zwischen Lauge und Säure auch hier ein constantes und unabhängig von der Menge der Lauge und Säure ist.

10,00 cc Lauge m. 12,00 cc Norm.-Schwefelsäure übersättigt; z. Zurücktitriren verw.	1,85 cc Lauge	11,85 cc	1 : 1,0127
20,20 - - - 22,20 - - -	1,80 - - -	22,00 - - -	1 : 1,0091
30,10 - - - 32,10 - - -	1,70 - - -	31,80 - - -	1 : 1,0094
40,00 - - - 42,00 - - -	1,60 - - -	41,60 - - -	1 : 1,0096
50,00 - - - 52,00 - - -	1,50 - - -	51,50 - - -	1 : 1,0097

Mit den vorstehenden Betrachtungen glaube ich den Beweis geliefert zu haben, dass man eine Lauge, die einen relativ hohen Gehalt an Carbonat besitzt, bei Benutzung von Phenolphthalein als Indicator auch als Normallauge anwenden kann. Mit derselben kann man, ohne jeden Nachtheil für die Genauigkeit der Analysen, auch directe Titration von Säuren bei gewöhnlicher Temperatur ausführen.

Zur Untersuchung von Leinöl und Leinölfirnissen.

Von

Hugo Amsel.

Auf die kleine Abhandlung von Dr. Filsinger in Heft No. 6 d. Z. auf meine in Heft No. 3 d. Z. erschienene Arbeit über die Untersuchung von Leinöl und Leinölfirnissen erlaube ich mir in Kürze zu bemerken, dass ich der Polarisationsmethode nach Filsinger auch heute noch nicht

einer allgemeinen Einführung das Wort reden kann, weil dieselbe einmal nur in dem grossen Halbschatten-Apparate von Schmidt & Haensch mit Erfolg vorgenommen werden kann, dagegen mit anderen Polarisationsapparaten, wie sie mir aus meiner verschiedenen früheren Thätigkeit an Staats- und Privatanstalten bekannt sind, Resultate sich nicht erzielen lassen, andererseits aber auch, weil durch Polarisirung nur ein Nachweis von Harzöl, nicht aber auch ein solcher von Mineralöl gelingen kann.

Wenn nun Filsinger bei diesen Untersuchungen neben der Ablenkung auch noch die Verseifungszahl bestimmt, so überlasse ich es Jedem, der sich mit diesen Untersuchungen des Öfteren zu beschäftigen hat, selbst zu beurtheilen, was er für einfacher hält, die alkoholische Seifenlösung vor der Titration mit Wasser zu verdünnen und die dadurch hervorgerufene Erscheinung zu beobachten, oder aber eine neue Menge Öl zu wägen, zu lösen, zu filtriren und schliesslich zu polarisiren.

Dass die Polarisationsmethode wenig Freunde gefunden hat, geht auch schon

Gesammtverbrauch an Lauge	Verhältniss zwischen Lauge und Säure =
11,85 cc	1 : 1,0127
22,00 -	1 : 1,0091
31,80 -	1 : 1,0094
41,60 -	1 : 1,0096
51,50 -	1 : 1,0097

daraus hervor, dass dieselbe, wie Filsinger selbst in seiner Arbeit „Zur Untersuchung des Leinöls“ (Chemzg. 1894, 53, 1005) angibt, bereits von A. Aignan (C. r. 110, 1273) empfohlen worden ist, ohne eigentlich allgemeine Bekanntschaft gemacht zu haben. Mir ist die Originalarbeit allerdings auch heute noch nicht bekannt, dagegen findet die Polarisationsmethode zum Zweck des Nachweises von Mineralöl in Harzöl in Koenig's Handbuch „Die Untersuchung landwirthschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe“ 1891, S. 424, sowie in der Real-Encyklopädie der gesammten Pharmacie 1888, Bd. V, S. 146 Erwähnung, nur mit dem kleinen Unterschiede, dass dort als Lösungsmittel Petroleumäther, von Filsinger dagegen in seiner Arbeit über denselben Gegenstand ein Gemenge von Alkohol und Chloroform in Vorschlag gebracht wird. Ein nennenswerther Unterschied besteht demnach eigentlich bei beiden nicht, es muss natürlich ein Lösungsmittel angewendet werden, das optisch inaktiv ist. Aus Gründen der Sparsamkeit würde ich sogar noch dem alten d. b. dem Petroleumäther den Vorzug geben,