

Glyzerinbestimmung in Seifenunterlaugen.

Von R. Fanto.

(Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der K. K. Hochschule für Bodenkultur in Wien.)

Vor einiger Zeit wurde von Zeisel und mir eine neue Methode zur Bestimmung von Glyzerin ausgearbeitet und deren Genauigkeit und leichte Ausführbarkeit an Triacetin und wässriger Glyzerinlösung¹⁾ erwiesen. Desgleichen haben wir vor kurzem die Brauchbarkeit der Methode zur Bestimmung des Glyzerins in Weinen gezeigt²⁾.

In Nachstehendem soll nun über ihre Anwendbarkeit zur Glyzerinbestimmung in Seifenunterlaugen berichtet werden.

Bei der bekannten Zusammensetzung derartiger Flüssigkeiten war nicht zu befürchten, daß die einzelnen Bestandteile, mit Ausnahme der leicht unschädlich zu machenden Alkalisulfate, in nennenswerter Weise das Resultat beeinflussen würden. Die Anwesenheit selbst größerer Mengen von Salzen, wie z. B. Jodkalium, Natriumacetat, Baryumacetat hat, wie anlässlich der oben erwähnten Publikationen beobachtet wurde, weder auf den Gang der Bestimmung, noch auch auf das Resultat derselben irgend welchen Einfluß und es war nicht zu erwarten, daß Chlornatrium, der vorwaltende Salzbestandteil der Unterlaugen, sich anders verhalten würde. Nichtsdestoweniger mußte das Verhalten von Glyzerin neben Chlornatrium unter den dem Verfahren eigentümlichen Bedingungen geprüft werden.

Einer wässrigen Glyzerinlösung, von der je 5 ccm bei drei Bestimmungen 0,2447, 0,2444 und 0,2450 g Jodsilber lieferten, einem Gehalte von 1,92 Proz. Glyzerin (im Mittel) entsprechend, wurden 3 Proz. reines Chlornatrium zugesetzt. 5 ccm der so hergestellten Glyzerin-Chlornatriumlösung lieferten nun 0,2428 g JAg entsprechend 1,91 Proz. Glyzerin. Nachdem dieselbe Glyzerinlösung einen Zusatz von 10 Proz. ClNa erhalten hatte, lieferten 5 ccm derselben nur 0,2410 g JAg entsprechend 1,89 Proz. Glyzerin.

Es war somit erwiesen, daß Chlornatrium die Resultate wohl beeinflusst, der Fehler aber ein sehr geringer ist. Den Ursachen dieser Beeinflussung bin ich nicht weiter nachgegangen. Möglicherweise ist sie der Bildung geringer Mengen von Chlorhydrin zuzuschreiben, von dem ein Anteil durch den Gasstrom der weiteren Einwirkung der Jodwasserstoffsäure entzogen wird und so das Fehlen einer geringen Menge von Jodsilber verursacht.

Es mußten nun noch auch die übrigen Bestandteile der Unterlaugen auf ihr Verhalten im Apparate geprüft werden.

Seitens der Firma F. A. Sargs Sohn & Co. in Liesing bei Wien wurde mir für meine Untersuchung in liebenswürdiger Weise eine solche Lauge zur Verfügung gestellt. Die Flüssigkeit war trübe, braungelb gefärbt, von schwach alkalischer Reaktion. Die Untersuchung derselben, nach dem Filtrieren, ergab einen Gehalt von 0,63 Proz. Na_2SO_4 und 0,86 Proz. Na_2CO_3 . 5 ccm der Lauge hinterließen einen Glührückstand von 0,3881 g entsprechend 7,76 Proz. Der ClNa-Gehalt wurde sowohl in diesem Glührückstand (a), als auch in 5 ccm der Lauge, nach Verdünnung auf das fünffache Volum (b), bestimmt. Bei (b) wurde 0,8222 g AgCl, bei (a) 0,8197 g AgCl gewogen, im Mittel also 0,8209 g AgCl gleich 6,69 Proz. ClNa. Mit Wasserdampf leicht flüchtige, im Apparate Jodsilber liefernde Stoffe enthielt die Lauge nicht. Ein diesbezüglicher Versuch — die Lauge wurde mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnt, davon die Hälfte abdestilliert und 5 ccm des Destillats in den Apparat gebracht — ergab ein negatives Resultat.

Nun mußte noch der Nachweis erbracht werden, daß die die Braunfärbung bedingende Substanz auf die Methode ohne Einfluß ist. Zu diesem Zwecke wurden 20 ccm der Lauge mit absolutem Alkohol auf 200 ccm gebracht, längere Zeit stehen gelassen, dann von dem entstandenen flockigen Niederschlag abfiltriert und gründlichst mit absolutem Alkohol gewaschen. Filtrat und Waschalkohol waren vollkommen farblos. Der auf dem Filter verbliebene Niederschlag wurde in Wasser gelöst, auf 100 ccm gebracht, die Schwefelsäure mit Baryumacetat ausgefällt, auf 30 ccm, zur Vertreibung des Alkohols, eindestilliert und auf 50 ccm aufgefüllt. Bei der Verarbeitung von

¹⁾ Z. f. d. landw. Versuchsw. in Öst. 5, 1902, Ref. Ch. C. 1902 I. 1424, Z. f. analyt. Ch. 10, 1902. 636.

²⁾ Das Manuskript ist der Redaktion d. Z. f. analyt. Ch. eingesandt und seine Veröffentlichung binnen kurzem zu erwarten.

5 ccm dieser gelb gefärbten Lösung im Apparate mit Jodwasserstoffsäure wurde kein Jodsilber erhalten.

Die Anwesenheit geringer Mengen von Na_2CO_3 kommt überhaupt nicht in Betracht. Die Bestimmung störend sind also nur die leicht zu entfernenden Schwefel-, bei genauen Bestimmungen auch die ebenso leicht zu entfernenden Chlorverbindungen.

Ich lasse nun nur noch einige Glycerinbestimmungen in der Unterlauge, einmal nach Ausfällung der Schwefelsäure, das andere Mal nach Ausfällung der Schwefelsäure und des Chlors, folgen.

100 ccm Seifenlauge wurden mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, in der Hitze die Schwefelsäure mit Baryumacetat ausgefällt und nach dem Erkalten auf 500 ccm aufgefüllt. Von dem geringen Baryumsulfatniederschlag abfiltriert, wurden je 5 ccm, entsprechend je einem ccm ursprünglicher Lauge, im Apparate verarbeitet. Die Dauer einer jeden Bestimmung betrug 2 Stunden. Gewogen wurden

- I. 0,2102 g JAg gleich 8,25 Proz. Glycerin
- II. 0,2007 g - - 7,87 - -

Bei allen von mir bis jetzt ausgeführten Doppelbestimmungen war noch niemals eine derartige, immerhin beträchtliche Differenz aufgetreten. Schon diese deutet darauf hin, daß störende Beimengungen, in diesem Falle ClNa , zugegen waren. Bei nicht quantitativ verlaufenden Nebenreaktionen können eben unmerkliche Änderungen der Versuchsbedingungen schon stark merkliche Schwankungen der Resultate verursachen.

Beim zweiten Versuche wurden 20 ccm der Seifenlauge mit Wasser auf 100 ccm ergänzt und eine dem ClNa -Gehalte entsprechende Menge festen Silbersulfats zugesetzt. Die Umsetzung ist, namentlich beim Erwärmen auf dem Wasserbade, in wenigen Minuten vollendet. Nachdem nun noch die Schwefelsäure mit Baryumacetat ausgefällt war, wurde filtriert, gewaschen (der Niederschlag wäscht sich gut aus), Filtrat und Waschwasser auf 70 ccm eingekocht und nach dem Erkalten auf 100 ccm aufgefüllt. Je 5 ccm dieser Lösung, entsprechend je 1 ccm ursprünglicher Lauge, lieferten 0,2125 g JAg, entsprechend 8,34 Proz. Glycerin, und 0,2129 g JAg, entsprechend 8,35 Proz. Glycerin.

Nach diesen Erfahrungen kann für Glycerinbestimmungen in Seifenunterlaugen folgendes Verfahren empfohlen werden: Kann ein Fehler von einigen Zehntel Proz. vernachlässigt werden, so werden 20 ccm Lauge mit zirka dem doppelten oder dreifachen Volum Wasser verdünnt, die Schwefelsäure in der Hitze mit Baryumacetat ausgefällt, nach dem Erkalten

auf ein rundes Volum, z. B. 100 ccm aufgefüllt, abfiltriert oder klar abgegossen und 5 ccm der so erhaltenen Flüssigkeit dem von Zeisel und mir ausgearbeiteten (l. c.) Verfahren unterworfen. Ist große Genauigkeit erwünscht, so werden 20 ccm Lauge, wie oben, verdünnt, die dem Chlorgehalte entsprechende Menge festen Silbersulfats zugefügt, einige Minuten unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt und die Schwefelsäure mit heißer Baryumacetatlösung ausgefällt. Das Volumen des gebildeten Niederschlages kann nicht mehr vernachlässigt werden. Man filtriert daher (die Trübung der ersten Anteile des Filtrates ist belanglos), wäscht den Niederschlag barytfrei, und kocht Filtrat und Waschwasser im schiefgestellten Kolben auf etwa 80 ccm ein. Die anfänglich durchs Filter gegangene geringe Menge des Niederschlags färbt sich hierbei dunkel. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit im Meßkolben mit Hilfe des zum Ausspülen des Kochkolbens verwendeten Wassers auf 100 ccm gebracht und 5 ccm entsprechend 1 ccm der ursprünglichen Unterlauge zur Bestimmung verwendet.

Zur

Analyse von Schwefelkies und Abbrand.

Von Dr. R. List.

Wenngleich die quantitative Analyse des Schwefelkieses, insbesondere die Bestimmung des Schwefels durch die Arbeiten Langes, ich möchte sagen, bis auf jeden Handgriff in mustergültiger Weise, festgelegt ist, um in kürzester Zeit, wie es für den technischen Betrieb erwünscht ist, aufs genaueste den Schwefelgehalt zu ermitteln, möchte ich doch den Fachgenossen einige Erfahrungen und Verbesserungen mitteilen, die bezüglich der Analyse der Kiese und Abbrände im hiesigen Laboratorium gemacht worden sind.

Die Schwefelbestimmung in den Kiesen geschieht nach Lunge¹⁾ bekanntlich durch Aufschließen des Kieses (0,5 g) mit Königswasser (10 ccm). Auch für die Kupferbestimmung im Kies und Abbrand, wo man der Genauigkeit wegen meistens nicht unter 5 g in Arbeit nimmt, wendet man zum Auflösen zunächst Königswasser an (ca. 50 ccm). Der Kies löst sich, namentlich wenn er sehr fein gepulvert ist, relativ rasch in Königswasser innerhalb weniger Stunden unter Abscheidung von Kieselsäure, Bleisulfat und Sulfaten der alkalischen Erden, weit schwieriger aber der

¹⁾ Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden I, S. 244.