

annehmen, daß ein kleiner Teil des Chlormagnesiums im Carnallit durch Eisenchlorür vertreten war. Dieses eisenhaltige Doppelsalz konnte sich im Kieserit und Steinsalz nicht bilden.

Vor etwa einem Jahre fand beim Abteufen des Schachtes in Eime, Provinz Hannover, infolge Gasausströmungen eine größere Explosion statt, bei welcher mehrere Arbeiter ums Leben kamen, und daher ist wohl eine Anfrage von Seiten der Oberbergämter Halle und Clausthal nach der Zusammensetzung der explosiven Gase veranlaßt worden. Ich verwies bei dieser Anfrage auf meine früheren Veröffentlichungen und konnte mitteilen, daß die vor 25 Jahren ausgesprochene Hypothese allgemein als richtig anerkannt wird. Diese Hypothese wird auch durch eine in neuester Zeit von mir gemachte Beobachtung noch bestätigt. Ich fand, daß die ältesten sekundären Bildungen des Hartsalzes, welche in unmittelbarer Fortsetzung eines Carnallitlagers auftreten, annähernd eisenfrei sind, und die Bildung dieser Hartsalzlage durch Auflösung des Chlormagnesiums und Eisenchlorürs aus dem Carnallitlager vor sich gegangen sein mußte, bevor die Oxydation des Eisenchlorürs stattgefunden hatte.

Kleine Überreste des Eisenchlorürs habe ich bereits früher gefunden und in den oben bezeichneten Abhandlungen erwähnt. Aber erst in neuester Zeit bot sich mir die Gelegenheit, große Mengen Eisenchlorür in einer im Kalisalz Lager ausfließenden Lauge nachzuweisen, die man als Urlauge bezeichnen muß. Diese Beobachtung führt zu der Frage: weshalb ist das Eisenchlorür im Carnallit zu Eisenoxyd oxydiert und in der konzentrierten Chlormagnesiumlauge, welche 35% $MgCl_2$ enthält, nicht oxydiert? Diese Frage möchte ich vorläufig dahin beantworten, daß die Gegenwart großer Mengen freien Chlormagnesiums die Oxydation des Eisenchlorürs voraussichtlich verhindert hat, und daher das Eisenchlorür in der Lauge erhalten blieb, während es sich im Carnallit, der freies Chlormagnesium nicht enthält, oxydierte und eine Wasserstoffentwicklung durch Zersetzung des Kristallwassers herbeiführte. Auch kann die Gegenwart von Magnesiahydrat, welches im Carnallit innig verteilt ist, die Zersetzung des Eisenchlorürs zu Eisenoxydul, und die Oxydation des letzteren die Wasserzerersetzung bewirkt haben.

Chemische Methoden zur Bestimmung der Konzentration von wässrigen Glycerinlösungen.

Das Glycerin des Handels wird hauptsächlich gewonnen durch Spaltung der Fette in der Seifenindustrie. Die entstehende Lauge ist sehr unrein und wird je nach Bedarf mehr oder weniger raffiniert und konzentriert. Jedoch befinden sich in dem reinen Handelsglycerin immer noch beträchtliche Mengen von fremden organischen und von unorganischen Substanzen.

Es ist natürlich, daß die analytischen Methoden sich dem angepaßt haben, und der Hauptwert darauf gelegt wurde, Glycerin bei Anwesenheit von anderen organischen Körpern, wie Fettsäuren z. B., zu bestimmen.

Diese Methoden sind sehr zahlreich und werden in den Fachschriften der Seifen- und Sprengstoffindustrie so eingehend besprochen, daß es wohl kaum nötig ist, hier näher darauf einzugehen, da es sich hier naturgemäß nur um die Analyse rein wässriger Glycerinlösungen handelt, und im folgenden werden die in Betracht kommenden Methoden nur von diesem Gesichtspunkte aus besprochen werden.

Hehner¹⁾ oxydiert Glycerin mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung. Eingehende Versuche von ihm haben gezeigt, daß selbst in den verdünntesten Lösungen alles Glycerin oxydiert wird, wenn man so viel Schwefelsäure zusetzt, daß die Lösung ca. 10% Säure enthält.

Der Gang der Analyse ist folgender. Von einer Lösung, die 80,0 g Kaliumbichromat im Liter enthält, werden aus einer Bürette so viel zu der zu untersuchenden Flüssigkeit zugegeben, daß ein Überschuß von Oxydationsmittel vorhanden ist. Dann setzt man so viel Schwefelsäure zu, daß die Lösung ca. 10% davon enthält. Der Überschuß von Bichromat wird mit einer Lösung von Mohrschem Salz (120 g im Liter) reduziert, und der kleine Überschuß, den man zugibt, mit einer Lösung von Kaliumbichromat, die zehnmal verdünnter ist als erstere, zurücktitriert. Den Endpunkt erkennt man durch Tüpfelprobe, indem man Ferricyankalium als Indikator benutzt. Diese Methode liefert gute Resultate. Jedoch ist die exakte Ausführung oft sehr schwierig. Die erste Lösung von Kaliumbichromat ist so konzentriert, daß die Feststellung der Temperatur der Lösung sehr wichtig ist. Es ist nun oft unmöglich, in einem Laboratorium, wo Flammen brennen, in einer Bürette die Temperatur einer Lösung auf $1/10$ ° genau zu bestimmen. Ferner ist die Anwendung der Tüpfelprobe sehr unbequem und erfordert, um einigermaßen genaue Resultate zu liefern, sehr viel Übung.

Legler²⁾ schlägt vor, dieses Verfahren im Fresenius-Willschen Kohlensäurebestimmungsapparat auszuführen und die entweichende Kohlensäure durch Wägen des Apparates vor und nach der Reaktion zu bestimmen. Die Handhabung dieses Apparates ist nun sehr umständlich, und derselbe ist auch wegen seiner großen und komplizierten Oberfläche kaum genau zu wägen.

¹⁾ Analyst 12, 44.

²⁾ Repetitorium d. analyt. Chem. 6, 631.

Chemische und physikalische Methoden zur Analyse verdünnter rein wässriger Glycerinlösungen.

Von H. HENKEL und A. W. ROTH.
(Eingeg. den 25.10. 1905.)

Bei Gelegenheit einer genauen Untersuchung der Löslichkeitsbeeinflussung von Gasen in wässrigen Glycerinlösungen stellte es sich heraus, daß die Methoden zur Analyse dieser verdünnten Lösungen (bis zweifach normal) keine ausreichende Genauigkeit besaßen, und deshalb wurde versucht, die analytischen Methoden für diesen Fall umzuarbeiten.

Cross und Bevans³⁾ haben diese Methode modifiziert, benutzt jedoch immer als Oxydationsmittel Kaliumbichromat, was bedingt, daß man wegen der verhältnismäßig geringen Löslichkeit dieses Salzes große Flüssigkeitsmengen benötigt. Außerdem ist die Versuchszeit eine außerordentlich hohe, und Legler rechnet auf $1/4$ g Glycerin 1 Stunde.

Es wurde nun versucht, ob man nicht leichter und schneller zum Ziele käme, wenn man statt Kaliumbichromat einfach Chromsäure nähme. Hiervon kann man Lösungen von fast beliebig hoher Konzentration herstellen und spart so Zeit und Flüssigkeitsmenge. Die Versuche bestätigten diese Voraussetzung.

Die Anordnung des Versuches war folgende: Ein Rundkolben von ca. 100 ccm Inhalt und sehr weitem Halse steht in einem Wasserbade und ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen fest verschließbar. Durch diesen Stopfen geht ein Tropftrichter, ferner ein unten ziemlich eng zulaufendes Rohr, das bis in die Flüssigkeit hineinreicht, und durch das man mittels eines Gasometers, vor den man Natron und Natronkalk schaltet, kohlensäurefreie Luft in den Kolben leiten kann. Ein drittes Rohr leitet die entwickelte Kohlensäure ab, und zwar zuerst durch zwei kleine dreikugelige Gaswaschapparate, die mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt werden, und von denen der erste außerdem noch etwas Chromsäure enthält, um die etwa entstehenden Aldehyde in Kohlensäure umzuwandeln. Zuletzt kommt ein Kohlensäurebestimmungsapparat.

Ich möchte hier auf eine Form desselben aufmerksam machen, die sich meiner Meinung nach für eine derartig schnelle Kohlensäurebestimmung außerordentlich gut eignet. Es ist dies ein zylindrischer Apparat von 12 cm Höhe und 4 cm Durchmesser. Die Kohlensäure wird absorbiert durch Natronkalk, und das durchströmende entweichende Gas geht nachher noch durch einen Zylinder mit Chlorcalcium. Zuleitung und Ableitung sind durch Hähne verschließbar, die oberhalb des Zylinders angebracht sind, und die einen so großen Durchmesser haben, daß man nach Herausziehen des Konus bequem Natronkalk und Chlorcalcium einfüllen konnte. Vorteile sind die glatte Form des Apparates, die ein gutes und genaues Wägen möglich machen, ferner ist der Raum, durch den das Gas hindurchgeht, so groß, daß selbst, wenn eine kurze starke Kohlensäureentwicklung eintreten sollte, dieselbe keine Verluste hervorbringt. Die beiden Hähne ermöglichen es, beliebig lange nach dem Versuche die Wägung vorzunehmen.

Die Ausführung des Versuches ist sehr einfach: Aus einem Wägglas wird die zu untersuchende Glycerinlösung in das Rundkörbchen eingewogen, und wenn dieselbe über 3% Glycerin enthält, mit Wasser so weit verdünnt, bis sie ungefähr diesen Gehalt hat.

Man leitet jetzt aus dem Gasometer kohlensäurefreie Luft so lange durch, bis man annehmen kann, daß die etwa vorhanden gewesene Kohlensäure verdrängt ist. Dann verschließt man mit einem Quetschhahn diese Zuleitung und verbindet

den gewogenen Kohlensäureabsorptionsapparat mit dem letzten Waschfläschchen. Durch den Tropftrichter läßt man eine ca. 20%ige Chromsäurelösung in beliebigem Überschuss in den Kolben. Langsam beginnt sich dieser zu erwärmen, und eine mäßige Kohlensäureentwicklung setzt ein. Diese jedoch hört bald wieder auf, so daß anscheinend hierbei das Glycerin erst teilweise oxydiert wird. Man läßt jetzt langsam so viel 20%ige Schwefelsäure in den Kolben, daß der schädliche Raum fast ausgefüllt ist, und erhitzt langsam. Wenn das Wasserbad ca. $1/2$ Stunde gekocht hat, ist die Kohlensäureentwicklung vorüber, und man leitet jetzt wieder Luft durch den Apparat, bis alle Kohlensäure absorbiert ist.

Der ganze Versuch dauert bei der Verbrennung von ca. 0,6 g Glycerin 1— $1\frac{1}{2}$ Stunden. Die Genauigkeit ist recht befriedigend. Es wurde eine ca. 2%ige Lösung untersucht und von dieser je 30 g oxydiert. Auf genau 30 g Lösung umgerechnet, ergaben die Versuche folgende Resultate:

1. Versuch	30 g	Lösung	enthalt	0,5982 g	Glyc.
2. „	30 g	„	„	0,6024 g	„
3. „	30 g	„	„	0,6010 g	„
4. „	30 g	„	„	0,5997 g	„

Mittel: 0,6003 g Glyc.
mittlere Abw. vom Mittel: 0,2%.

Es sei noch erwähnt, daß Nicloux⁴⁾ kolorimetrisch den Gehalt von Glycerinlösungen zu bestimmen versuchte. Er oxydierte mit Bichromat und verglich die entstehende Färbung mit einer Typlösung.

Statt Kaliumbichromat wird nun auch Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel benutzt. Die Einwirkung von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung auf Glycerin ist von Benedict und Zimondi⁵⁾ untersucht, und zwar fanden diese Forscher, daß quantitativ auf 1 Mol. Glycerin 1 Mol. Oxalsäure entsteht. Letztere wird mit Kalk gefällt, abfiltriert und das oxalsäure Calcium mit Schwefelsäure versetzt und in der üblichen Weise mit Permanganat titriert. Weitere Untersuchungen hierüber liegen von Filsinger vor.

Ad. Jolles⁶⁾ wandte mangansaures Kalium in alkalischer Lösung an und fand eine Zersetzung nach der Formel: $C_3H_8O_3 + 6K_2MnO_4 = CO_2 + C_2H_2O_4 + 3H_2O + 6K_2MnO_3$. Die Oxalsäure wurde in derselben Weise bestimmt. In saurer Lösung wird das Glycerin von Permanganat natürlich vollständig zersetzt. Ich versuchte in heißer, saurer Lösung zu titrieren, fand aber keinen festen Endpunkt der Reaktion. An einem bestimmten Punkte trübte sich langsam die Flüssigkeit, und es schied sich Braunstein ab, und zwar setzte sich bei weiterem Zusatz von Permanganat diese Ausscheidung weiter fort, was bewies, daß das Ende der Oxydation noch nicht erreicht war. Man konnte natürlich so viel Permanganat zusetzen, daß die Oxydation vollendet wäre, hätte dann aber so viel Braunstein, daß die Zurücktitration mit Oxalsäure sehr umständlich würde.

⁴⁾ Bulletin de la soc. chim. **17**, 455.

⁵⁾ Analyse der Fette und Wachsarten von R. Benedict und Uelzer.

⁶⁾ Zeitschr. f. chem. Industr. 1887, 22./9.

Planchon⁷⁾ schlägt vor, die saure Lösung mit festem Permanganat zu versetzen und die entwickelte Kohlensäure zu bestimmen. Das Verfahren erscheint sehr einleuchtend, und es ist wunderbar, daß Planchon, wie er selbst angibt, relativ schlechte Resultate erzielte. Auch in späteren Zusammenstellungen der analytischen Methoden der Glycerinbestimmungen wird das Planchonsche Verfahren immer nur kurz erwähnt. Es mag dies daran liegen, daß bei festem Kaliumpermanganat und verhältnismäßig starker Schwefelsäure alle organischen Verunreinigungen in kürzester Zeit mitoxydiert werden, und deshalb die Methode für Rohglycerin nicht anwendbar ist.

Da es sich hier jedoch nur um die Analyse von reinen Glycerinlösungen handelt, so wurde diese Methode neu geprüft und als bequemste und genaueste gefunden. Der Versuch wurde in demselben Apparat vorgenommen, wie die Bestimmung mit Chromsäure, und zwar in folgender Weise: Es wurde wieder die Glycerinlösung in das Rundkölbchen eingewogen, jedoch wurde diesmal der Kolben nicht in ein Wasserbad, sondern auf ein Drahtnetz gestellt. Dann wurde pulverisiertes Kaliumpermanganat in gutem Überschuß hinzugeschüttet. Erwärmung oder Oxydation trat hierbei nicht ein. Wie vorher beschrieben, wurde jetzt wieder durch den Apparat Luft hindurchgeleitet, und dann langsam und vorsichtig 10%ige Schwefelsäure hinzugefügt. Die Kohlensäureentwicklung begann langsam, hörte aber nach einiger Zeit wieder auf, so daß anscheinend auch hier eine stufenweise Oxydation stattfindet. Allmählich wurde jetzt erwärmt, und man konnte leicht durch mehr oder weniger starkes Erhitzen die Kohlensäureentwicklung regulieren. Man brachte die Flüssigkeit im Kolben bis zum Kochen und hielt die Temperatur so lange dicht unter dem Siedepunkt, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr bemerkt wurde. Der Versuch geht außerordentlich schnell und glatt von statthaft und liefert sehr gute Ergebnisse.

Es wurde dieselbe Lösung wie bei den Versuchen mit Chromsäure benutzt, und ich erhielt hier folgende Resultate:

30 g Lösung enthielten	0,6001 g Glyc.
30 g „ „ „	0,6007 g „
30 g „ „ „	0,6002 g „
30 g „ „ „	0,6009 g „
30 g „ „ „	0,6005 g „

Mittel: 0,6005 g Glyc.

Mittlere Abw. vom Mittel: 0,09%.

Physikalische Methoden zur Bestimmung der Konzentration von Glycerinlösungen.

Die bequemste und einfachste Methode zur Bestimmung des Gehaltes rein wässriger Glycerinlösungen sind solche, die sich auf die physikalischen Eigenschaften dieser Lösungen begründen. Diese Methoden beruhen auf der Bestimmung der Dichte und der Brechungskoeffizienten.

Dichtebestimmungen von Glycerinlösungen sind zuerst von Stromer⁸⁾ ausgeführt worden. Er

begann seine Versuche ungefähr im Jahre 1875. Er ging aus von konzentriertem Glycerin. Seine Dichten umfassen jedoch nur das Intervall von 100—50%.

Die erste wertvolle Arbeit über das spez. Gewicht von Glycerinlösungen gibt Lenz⁹⁾. Er geht aus von reinstem Schering'schen Glycerin, das, abgesehen von Wasser, keine Unreinlichkeiten enthielt. Er leitete den Prozentgehalt seines Ausgangsproduktes von zwei Verbrennungen ab. Die weiteren Lösungen stellte er durch Verdünnen her.

Er bestimmte die Dichten bei der gerade herrschenden Zimmertemperatur (12—17°). Seine Zahlen sind im allgemeinen recht zuverlässig und genau, doch gibt er dieselben nur auf 4 Dezimalen an (vierte Stelle ist Rechnungsstelle). Außerdem hat er den größten Wert auf die konzentrierten Lösungen gelegt und in den niederen Konzentrationen nur in großen Zwischenräumen interpoliert.

Für höhere Konzentrationen sind seine Zahlen häufig nachgeprüft worden, und man hat Differenzen von 2—3 Einheiten der vierten Dezimalen gefunden.

Ausgedehnte Untersuchungen über reine Glycerinlösungen machte ferner Gerlach¹⁰⁾. Auch er ging aus von reinster Handelsware, versuchte jedoch, aus dieser 100%iges Glycerin herzustellen. Er kochte zu diesem Zwecke in einer offenen Retorte Glycerin bis zum konstanten Siedepunkt. Er versuchte zuerst das Destillationsprodukt zu nehmen, jedoch erhielt er keine konstanten Dichten. Auch der restierende Teil in der Retorte hatte, wie er selbst zugibt, eine trübe, braune Farbe, so daß anscheinend das Glycerin nicht ganz rein war. Mit Lenz erhielt er genügend übereinstimmende Werte.

Außerdem hat auch Nicoll¹¹⁾, ausgehend von reinem Glycerin und Verdünnen auf je 10 zu 10%, eine Dichtetabelle aufgestellt. Die Übereinstimmung dieser Tabellen ist nicht allzugroß, wie später gezeigt werden wird.

Die Differenz im spez. Gewicht für 1% beträgt im Mittel 27 Einheiten der vierten Dezimalen. Nimmt man nun an, daß nur ein Fehler von zwei Einheiten besteht, so wird dadurch das genaue Rechnen mit den Zahlen, die man aus den Dichten einer Konzentration von 1—10% erhält, illusorisch. Es war daher wohl nötig, die Dichten in dem kleinen, für die späteren Versuche in Betracht kommenden Intervall genauer zu bestimmen (auf einige Einheiten der 5. Dezimale); untersucht wurden die Konzentrationen von 0—20%.

Als Ausgangsmaterial wurde hier reinstes doppelt destilliertes Glycerin der Firma Sarg & Co., Wien, und später Kahlbaum, Berlin, genommen. Beide erwiesen sich als gleichwertig. Eine Probe von ca. 50 g wurde im Platintiegel vorsichtig verdampft; die Flüssigkeit blieb klar und hinterließ einen Aschegehalt, der geringer war als 0,002%. Es wurde auch, um die Verunreinigungen festzustellen, die Leitfähigkeit verschiedener Konzentrationen gemessen; hierauf wird noch später zurückgekommen werden. Von diesem reinen Glycerin,

⁷⁾ Compt. r. d. acad. d. sciences **107**, 246.

⁸⁾ Monatshefte f. Chem. **5**, 61.

⁹⁾ Z. anal. Chem. **27**, 516.

¹⁰⁾ Chem. Ind. 884.

¹¹⁾ Pharm. Journ. Trans. **18**, 302.

das in Flaschen, die mit doppeltem Schliff und aufgeschliffener Kappe aufbewahrt wurde, wurden nun aufs sorgfältigste einige Verbrennungen gemacht, dieselben ergaben:

1. Verbr. 94,48%
2. „ 94,36%
3. „ 94,43%

Mittel: 94,42 g Glycer. in 100 g Lösung.

Das Abwägen des Glycerins mußte infolge seiner hohen hygroskopischen Eigenschaften durch vorsichtiges Auswägen geschehen.

Es wurde in einem Sprengholz Pyknometer mit aufgeschliffenen Kappen gewogen, mit trockener Luft herausgedrückt und darauf das Pyknometer zurückgewogen; verwendet wurden ca. 18 g. Der Wägfehler hierbei betrug 0,1 bis 0,2 mg. Die Lösungen wurden ebenso hergestellt. In ein gewogenes Wägeglas wurde das Glycerin aus dem Pyknometer eingewogen, dann die entsprechende Menge Wasser zugegeben und das Wägeglas zurückgewogen.

Die Dichtebestimmungen wurden im Sprengholz Pyknometer in der von Rimbach angegebenen Form von ca. 18 ccm Inhalt ausgeführt, und zwar bei 15, 20 und 25°. Jede Bestimmung wurde wiederholt, und es ergab sich eine Maximaldifferenz des Pyknometergewichts bei den einzelnen Bestimmungen von höchstens 0,0002 g. Nach der Methode der kleinsten Quadrate wurde die Interpolationsformel aufgestellt.

Bei der Berechnung der Dichte, die auf den luftleeren Raum reduziert ist, ist Wasser von 4° = 1 gesetzt.

Aus den Versuchsdaten wurden außerdem für die verschiedenen Temperaturen die Interpolationsformeln ausgerechnet, in denen die Dichte als bekannt und der Prozentgehalt als gesucht angenommen wurde.

15°/4°

Prozentgehalt Dichte best. Dichte berechn.

p	d	d
19,3306	1,04704	1,04703
14,0470	1,03553	1,03553
9,9335	1,02326	1,02327
4,9905	1,01116	1,01115
0,0000	0,99913	0,99913

Interpolationsformeln

$$d_L = d_w + 0,0023879p + 0,000004302p_2$$

15/4

$$p = (d_L - d_w) 418,436 - (d_L - d_w)_2 289,311$$

20°/4°

19,3306	1,04542	1,04544
14,8970	1,03415	1,03413
9,9338	1,02203	1,02201
4,9905	1,01005	1,01006
0,0000	0,99823	0,99823

$$d_L = d_w + p 0,0023695 + p_2 0,0000046658$$

20/4

$$p = (d_L - d_w) 425,537 - (d_L - d_w)_2 325,072$$

25°/4°

19,3306	1,04381	1,04382
14,8970	1,03257	1,03255
9,9338	1,02057	1,02057

4,9905	1,00875	1,00876
0,0000	0,99703	0,99703

$$d_L = d_w + p 0,00231597 + p_2 0,0000049718$$

25/4

$$p = (d_L - d_w) 431,281 - (d_L - d_w)_2 361,875$$

Zur Kontrolle der Richtigkeit der Bestimmungen wurden später die Konzentrationen von zwei Lösungen nach der Permanganatmethode und durch Bestimmung der Dichte und des Brechungskoeffizienten analysiert; die Zahlen folgen am Schlusse.

Mit Hilfe der eben angeführten Interpolationsformeln wurden für die Konzentrationen von 1—20% die Dichten für die Temperaturen 15, 20 und 25° bestimmt.

%	Dichte 15°/4°	Dichte 20°/4°	Dichte 25°/4°
1	1,00152	1,00059	0,99939
2	1,00398	1,00295	1,00172
3	1,00633	1,00532	1,00407
4	1,00877	1,00770	1,00642
5	1,01118	1,01009	1,00876
6	1,01359	1,01248	1,01115
7	1,01606	1,01488	1,01353
8	1,01851	1,01731	1,01591
9	1,02097	1,01973	1,01832
10	1,02344	1,02217	1,02073
11	1,02592	1,02462	1,02315
12	1,02841	1,02752	1,02559
13	1,03096	1,02953	1,02802
14	1,03341	1,03201	1,03047
15	1,03592	1,03449	1,03293
16	1,03844	1,03698	1,03540
17	1,04087	1,03948	1,03788
18	1,04351	1,04199	1,04037
19	1,04605	1,04451	1,04287
20	1,04861	1,04714	1,04638

In der folgenden Tabelle sind die Werte von Gerlach, Nicol und Lenz mit den obigen verglichen. Da diese Forscher die Dichten auf Wasser von der jeweiligen Temperatur beziehen, so sind nachfolgende Werte darauf umgerechnet worden.

%	15°/15°		
	Gerlach	Nicol	Lenz
20	1,0490		1,0498
15	1,0367		1,0374
10	1,0245		1,0245
5	1,0122		1,0123
			1,01206
20°/20°			
20	1,0480	1,0488	1,04889
15	1,0357	1,0362	1,03632
10	1,0235	1,0239	1,02398
5	1,0117	1,0118	1,01187

Bestimmung der Konzentration wässriger Glycerinlösungen mittels des Zeißschen Eintauchrefraktometers.

Da die Lösungen von Glycerin ein hohes Brechungsvermögen haben, so hat man in der Be-

stimmung derselben ein gutes Mittel, die Konzentration einer Lösung zu ermitteln.

Schon G e r l a c h und L e n z bestimmten mit Hilfe verschiedener Apparate den Brechungswinkel. Da sie aber zu ihren optischen Versuchen dieselben Lösungen benutzten, wie zu ihrer Dichtebestimmung, so gilt hier dasselbe, was schon vorher über ihre Zahlen gesagt worden ist.

Es wurde zuerst versucht, von genau analysierten Lösungen im gewöhnlichen Spektrometer und später auch im Refraktometer von P u l v r i c h den Brechungswinkel zu bestimmen. Es zeigte sich jedoch, daß die Versuchsanordnung für den gewöhnlichen Laboratoriumsgebrauch noch zu kompliziert und zeitraubend war, besonders wenn man Instrumente benutzte, die einigermaßen genaue Zahlen ergaben.

Als sehr einfach und genau hat sich das von P u l v r i c h¹²⁾ angegebene Eintauchrefraktometer erwiesen (geliefert von der Firma C. Zeiß in Jena). Dasselbe fand in der ersten Zeit in den Laboratorien wenig Beachtung. Erst die umfangreiche Arbeit von B e r n. W a g n e r¹³⁾ zeigte, daß dieses Instrument sich in hohem Maße dazu eigne, schnell und genau die Konzentration der im Laboratorium verwendeten Lösungen zu bestimmen.

Apparat und Handhabung derselben.

Das Eintauchrefraktometer¹⁴⁾ gestattet, Lösungen zu untersuchen vom Brechungsindex

$$n_D = 1,325\ 39 \text{ bis } n_D = 1,366\ 40.$$

Das Instrument besteht aus einem Handfernrohr von 10facher Vergrößerung, das die Grenzlinie auf einer Skala von 110 Teilen zeigt. Die einzelnen Skalenteile haben die Größe von 1 mm. Ein Prisma von zylindrischer Form ragt in die zu untersuchende Flüssigkeit hinein. Es hat einen brechenden Winkel von 63° und ist aus sehr widerstandsfähigem Glase. Der Apparat ist so justiert, daß bei der Versuchstemperatur 17,5° die Grenzlinie für destilliertes Wasser auf den Skalenteil 15,00 zu liegen kommt.

$$n_D = 1,333\ 20.$$

Um die Lage der Grenzlinie schärfer zu bestimmen, als es durch einfache Schätzung möglich ist, ist die Skala durch eine Mikrometerschraube zu verschieben, so daß es möglich ist, die Grenzlinie immer genau auf den vorherigen Teilstreich zu bringen. Durch eine seitlich angebrachte Trommel ist diese Verschiebung abzulesen, und zwar auf ca. 0,01 Skalenteil. Bei der Ablesung selbst ist der höchste Fehler 0,1 Skalenteil; derselbe entspricht im Mittel 3,7 Einheiten der 5. Dezimale von n .

Mittels eines Amicaprismas ist es möglich, die Grenzlinie zu achromatisieren, so daß man bei Tageslicht arbeiten kann.

Die Lösungen werden in kleine Bechergläser gefüllt und in einem dem Instrument beigegebenen Kasten auf die Versuchstemperatur 17,5° gebracht. Die Gläser können mittels eines Spiegels von unten beleuchtet werden.

Untersucht wurden der Genauigkeit und Be-

quemlichkeit halber immer eine Serie von 6—7 Lösungen. Da die Temperatur sehr genau bestimmt werden muß, weil verhältnismäßig geringe Differenzen bereits einen großen Unterschied der Brechungswinkel hervorrufen, so wurde, um etwaige Fehler aufzuheben, bei jedem Versuche vorher und nachher Wasser bestimmt. Da nämlich die Temperaturkoeffizienten von Wasser und Glycerinlösung fast identisch sind, so konnte, wenn man nur die Differenz der Skalenteile zwischen Wasser und Lösung in Rechnung brachte, der Temperaturfehler 0,1° betragen.

Wenn das Bad auf die Versuchstemperatur gebracht worden war, so wurde das Refraktometer in eines der Bechergläsern mit destilliertem Wasser gebracht, damit das Prisma die Temperatur der Lösung annähme. Mit der Ablesung wurde nach einer halben Stunde begonnen.

Zur Aufstellung der folgenden Tabelle wurden Lösungen benutzt, deren Gehalt mit Hilfe der Bestimmung des spez. Gewichtes ermittelt worden war.

Zur Aufstellung der Interpolationsgleichung, die nach der Methode der kleinsten Quadrate erfolgte, dienten acht Lösungen. Die Berechnung der Werte für n_D geschah nach einer Tabelle von Bernh. W a g n e r.

p	N	np	p	N	nd
0	15,00	1,33320	10	46,74	1,34527
1	18,07	1,33438	11	50,04	1,34651
2	21,16	1,33557	12	53,36	1,34774
3	24,28	1,33677	13	56,72	1,34900
4	27,41	1,33797	14	60,09	1,35024
5	30,58	1,33918	15	63,48	1,35150
6	33,76	1,34039	16	66,91	1,35275
7	36,97	1,34161	17	70,35	1,35401
8	40,21	1,34283	18	73,82	1,35527
9	43,46	1,34405	19	77,30	1,35653
			20	80,82	1,35780

Interpolationsformel :

$$N = 3,057p + 0,0117p_2$$

N ist die Differenz der Ablesung zwischen Wasser und Lösung.

Berechnet man nach der Formel die Werte zurück, so ergibt sich, wie schon angegeben, eine Maximaldifferenz von 0,1 Skalenteil. 3,15 ist die mittlere Differenz für 1%, so daß der Grad der Genauigkeit der Methode für die einzelnen Konzentrationen hieraus leicht ersichtlich ist.

Zur Kontrolle für die Tabelle der Dichte, der Brechungsindizes und der Brauchbarkeit der Permanganatmethode wurde die Konzentration von 2 Lösungen nach diesen Methoden bestimmt, und es ergab sich der Prozentgehalt durch

	Dichte	Methode		Brechungs-	
		Permanganat	vermögen		
I.	15° 15,003	15,004	14,95	14,97	15,012
	20° 15,015		14,98		
II.	15° 8,178	8,181	8,182	8,178	8,192
	20° 8,184		8,174		

Leitvermögen von Glycerinlösungen.

Um auf bequeme Weise ein Urteil darüber zu gewinnen, wie groß die Verunreinigungen durch

¹²⁾ Z. physikal. Chem. 48, 1168. 1899.

¹³⁾ Inaug.-Dissert. Jena 1903.

¹⁴⁾ Einhandrefraktometer der Firma Zeiß nebst Tabellen über Berechnungsindizes 1902.

anorganische Salze in dem „chemisch reinen“ Glycerin sind, wurde das Leitvermögen von 2 Glycerinlösungen in einem Arrheniuschen Widerstandsgefäß in der üblichen Weise bestimmt. Die Versuchstemperatur war 18°. Die Kapazität des Gefäßes war vorher mit $1/100$ -n. KCl-Lösung bestimmt worden.

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O } 0,00\% \text{ } K &= 1,36 \cdot 10^{-6} \text{ rez. Ohm.} \\ \text{Lös. I. } 4,56\% \text{ } K &= 3,27 \cdot 10^{-6} \text{ } " \text{ } " \\ \text{Lös. II. } 22,23\% \text{ } K &= 6,74 \cdot 10^{-6} \text{ } " \text{ } " \end{aligned}$$

In der folgenden Rechnung wurde der Wert für die Leitfähigkeit des Wassers — $K_{\text{a h l b a u m s c h e s}}$ Leitfähigkeitswasser — von der Glycerinlösung abgezogen, da die Verunreinigungen voraussichtlich Salze waren.

Für den Glyceringehalt muß an den Werten für das Leitvermögen eine Korrektur angebracht werden, da der Fremdkörper die Beweglichkeit der Ionen verringert; außerdem dürfte ein Zusatz von 22% Glycerin auch den Dissociationsgrad merklich beeinflussen.

Nach Arrhenius¹⁵⁾ ist für den Glycerinzusatz folgende Korrektur anzubringen.

Es sei L_w das Leitvermögen in rein wässriger Lösung, L_L dasselbe in gemischter Lösung, p der Zusatz an Fremdkörper in Volumenprozenten und a eine Konstante, dann ergibt sich für wässrige Zusätze

$$L_w = L_L \left(1 - \frac{a}{2} x\right)^2$$

a dürfte bei Glycerin bei 18° etwa den Wert 0,0025 haben.

Es ergeben sich dann für die beiden Lösungen folgende korrigierte Leitvermögen (nach Abzug des Leitvermögens von Wasser)

$$\begin{aligned} \text{Lös. I. } z &= 0,000 \text{ 0019} \\ \text{Lös. II. } z &= 0,000 \text{ 0056} \end{aligned}$$

Nimmt man an, daß die Verunreinigung aus Kochsalz besteht, so würde dem Leitvermögen von Lös. I — wie eine Überschlagsrechnung ergibt — eine Normalität von ca. $1/60000$ entsprechen. Dies gäbe auf 46 g im Liter der Lösung enthaltenem Glycerin ca. 1 mg NaCl, also ungefähr 0,002%. Dieser Wert stimmt mit dem überein, der aus der Eindampfung von Glycerin abgeleitet wurde.

Die konzentrierte Lösung, für welche obige Gleichung von Arrhenius nicht mehr gültig ist (dieselbe gilt nur bis zu einem Zusatz von 10%), berechnet sich eine Normalität von NaCl von ca. $1/190000$.

Die Kochsalzmenge ist also der zugefügten Glycerinmenge annähernd proportional.

Es wurde auch versucht, das Leitvermögen von konzentriertem Glycerin zu bestimmen, und wurde ein Strom von 110 Volt Spannung an das Arrheniusche Gefäß angeschlossen. Ein Präzisionsampèremeter, das ein Milliampère noch anzeigte, gab keinen Ausschlag, so daß das Glycerin hier als vollkommener Isolator gelten konnte.

15) Z. physikal. Chem. 9, 487ff. (1892).

Über Obst und Obstverwertung.

Von Dr. H. RÜHLE-Stettin.

(Schluß von S. 1900.)

f) Die organischen Säuren des Obstes. Während die Weinsäure nach K. Windisch⁴²⁾ nur in den Weinbeeren eine Rolle zu spielen scheint, kommt die Äpfelsäure anscheinend ganz allgemein vor, allerdings begleitet von mehr oder minder großen Mengen anderer organischer Säuren, von denen zunächst die Zitronensäure in Frage kommt. In der Übersichtstabelle sind bereits Zahlen über den Säuregehalt der Obstarten angegeben worden, es genügt hier also, die neben der Äpfelsäure auftretenden Säuren zu besprechen. So fand G. Paris⁴³⁾ in zwei Sorten nicht ganz reifer Erdbeeren 1,17 bzw. 1,22 g Zitronensäure in 100 ccm Saft gegenüber nur 0,14 und 0,19 g Äpfelsäure; Oxalsäure, Weinsäure, Salicylsäure und Benzoesäure waren in den Erdbeermosten nicht vorhanden. Kuhn⁴⁴⁾ konnte in Himbeeren keine Äpfelsäure, sondern nur Zitronensäure nachweisen, während dieselben nach Späth⁴⁵⁾ vorwiegend Äpfelsäure enthalten sollen. Ferner ist Zitronensäure, zum Teil nur in Spuren, nachgewiesen worden in Kirschen, Aprikosen und Erdbeeren; die finnische Moosbeere⁴⁶⁾ soll ausschließlich Zitronensäure enthalten. Es enthalten ferner Zitronen nach Analysen von Danneri und Bosc⁴⁷⁾ bis zu rund 7% Zitronensäure im Fruchtfleische bzw. bis zu 7,21% im Saft (mit bis 1,8% direkt reduzierendem Zucker); Orangen (Apfelsinen, Mandarinen) enthalten nach denselben bis 2,9% Zitronensäure im Saft und bis 2,6% direkt reduzierenden Zucker. Kalifornische Orangen enthalten nach Colby und Dyer⁴⁸⁾ im Mittel zahlreicher Analysen im Saft 1,35% Zitronensäure, 4,96% Rohrzucker (höchster gefundener Wert 7,41%) und 4,06% Invertzucker, und kalifornische Zitronen nach denselben 5,83% Zitronensäure, 0,52% Rohrzucker und 1,42% Invertzucker. Die Zitronensäure ist in Zitronen und Orangen nur zum allerkleinsten Teile an Basen gebunden, zumeist kommt sie frei vor, neben geringen Mengen von Äpfelsäure (nach Hager⁴⁹⁾ etwa 1%). Von anderen organischen Säuren ist die Benzoesäure in Preißelbeeren von Mach und Portele⁵⁰⁾ nachgewiesen und zu 0,064—0,086 g in 100 ccm Saft neben 1,804—3,418 g Äpfelsäure und 4,11—11,80 g Gesamtzucker bestimmt worden.

42) Geisenheimer Berichte über 1903, S. 151 und Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 8, 347 (1904).

43) J. König, Chemie der menschl. Nahr.- u. Genussm. 4. Aufl., I, 1503 und Chem.-Ztg. 26, 248 (1902).

44) Chem.-Ztg. 29 (1905), Repert. 18, 266.

45) Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 4, 929 (1901).

46) Lippmann, Chemie der Zuckerarten. II, 1784.

47) J. König, Chemie der menschl. Nahr.- u. Genussm. 4. Aufl., I, 844.

48) J. König, Chemie der menschl. Nahr.- u. Genussm. 4. Aufl., I, 845.

49) Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. 4, 531 (1901).

50) Landw. Vers.-Stat. 38, 69 (1890); s. a. J. König, Chemie der menschl. Nahr.- u. Genussm. 4. Aufl., I, 886, II, 958, 965.