

# Zeitschrift für angewandte Chemie

und

## Zentralblatt für technische Chemie.

XXIV. Jahrgang.

Heft 19.

12. Mai 1911.

### Analyse von Rohglycerin des Intern. Komitees zur Festsetzung einheitlicher Methoden zur Glycerin- bestimmung.<sup>1)</sup>

Von Dr. W. GRÜNEWALD.

(Eingeg. 25.4. 1911.)

Im Laufe der letzten Jahre haben sich, unabhängig voneinander, in Deutschland, England und Amerika Kommissionen gebildet, welche sich die Festlegung einer einheitlichen Methode zur Glycerinbestimmung zur Aufgabe gestellt hatten. Es ist das Verdienst des englischen Komitees, sämtliche Kommissionen zu gemeinsamer Arbeit vereinigt zu haben. Es entstand so das „internationale Komitee zur Festsetzung einheitlicher Methoden zur Glycerinbestimmung“, welches unter Zuziehung eines Vertreters der französischen Glycerinkonvention in der Zeit vom 25.—27./10. 1910 zu London tagte, woselbst nachfolgende Glycerinbestimmungsmethode von sämtlichen Teilnehmern angenommen und als internationale Standardmethode gutgeheißen wurde.

#### Bemusterung von Rohglycerin.

Da Rohglycerine häufig suspendierte Teile enthalten und Salze absetzen, empfiehlt es sich, die Bemusterung möglichst bald vorzunehmen, nachdem das Rohglycerin in die Fässer gefüllt worden ist, jedenfalls bevor eine Abscheidung von Salz stattgefunden hat. Zweckmäßig betraut man hiermit einen Sachverständigen, bezüglich dessen sich Käufer und Verkäufer geeinigt haben.

Der Sachverständige hat die Muster aus sämtlichen Fässern zu ziehen, die darauf abzusiegeln und mit einer Zahl zu stempeln sind. Sollte bei der Musterentnahme bereits sichtbares Salz oder suspendierte andere Teile vorhanden sein, so sind diese Tatsachen in ein Protokoll aufzunehmen, in dem die Temperatur des Glycerins gleichfalls vermerkt wird. Haben sich bereits Salze am Boden der Fässer abgesetzt, so ist eine genaue Bemusterung unmöglich, aber ein annäherndes Durchschnittsmuster erhält man auch in diesem Falle mit Hilfe des am Schlusse beschriebenen Musterziehers.

Sind die Fässer wesentlich verschieden in ihren Größenverhältnissen oder ihrem Inhalte, so ist hierauf bei der Musternahme Rücksicht zu nehmen.

<sup>1)</sup> Von diesem Aufsatz können Sonderdrucke durch die Redaktion, Leipzig, Stephanstr. 8, bezogen werden.

#### Analyse.

##### 1. Bestimmung des freien Ätzalkalis.

20 g des Glycerinmusters werden in einem 100 ccm fassenden Meßkölbchen abgewogen, und mit 50 ccm frisch ausgekochtem dest. Wasser verdünnt. Dann setzt man einen Überschuß von neutraler Chlorbariumlösung und 1 com Phenolphthaleinlösung hinzu, füllt bis zur Marke auf und schüttelt kräftig durch. Vom abgesetzten Niederschlag pipettiert man 50 ccm der klaren Flüssigkeit ab und titriert mit Normalsäure. Man berechnet den Alkalgehalt in Prozenten auf Na<sub>2</sub>O.

##### 2. Bestimmung der Asche und des Gesamtalkalis.

2—5 g des Glycerinmusters werden in einer Platinschale abgewogen und das Glycerin über einem leuchtenden Argandbrenner oder einer ähnlichen Wärmequelle mit niedriger Flamentemperatur abgeraucht. Die Temperatur muß möglichst niedrig gehalten werden, um Bildung von Sulfiden und Verflüchtigung von Alkalien zu vermeiden. Wenn die Masse so weit verkohlt ist, daß keine Wasser färbenden löslichen organischen Substanzen mehr vorhanden sind, wird mit heißem dest. Wasser extrahiert, filtriert und gewaschen. Rückstand und Filter versacht man in der Platinschale. Filtrat und Waschwasser werden dann in dieselbe Schale gegeben, auf dem Wasserbade eingedampft und so vorsichtig gegläut, daß die Masse nicht ins Schmelzen kommt.

Den gewogenen Rückstand löst man in Wasser auf und titriert das Gesamtalkali entweder in der Kälte mit Methylorange oder in der Siedehitze mit Lackmus als Indicator.

##### 3. Bestimmung des als Carbonat vorhandenen Alkalis.

10 g des Glycerinmusters werden mit 50 ccm dest. Wasser verdünnt und mit genügend Normalsäure versetzt, um das bei „2“ gefundene Gesamtalkali zu neutralisieren. Dann wird am Rückflußküller 15—20 Min. gekocht, das Kühlrohr mit kohlensäurefreiem, dest. Wasser abgespült und unter Zusatz von Phenolphthalein als Indicator mit Normalnatronlauge zurücktitriert. Man berechnet den Prozentgehalt an Na<sub>2</sub>O und zieht die Prozente Na<sub>2</sub>O, die bei „1“ gefunden sind, ab. Die Differenz entspricht dem Prozentgehalt an Na<sub>2</sub>O als Carbonat.

##### 4. An organische Säuren gebundenes Alkali.

Die Summe der Na<sub>2</sub>O-Prozente, welche bei „1“ und „3“ gefunden sind, wird von den bei „2“ gefundenen Na<sub>2</sub>O-Prozenten abgezogen. Die Differenz entspricht den an organische Säuren gebundenen Alkalien.

### 5. Säurebestimmung.

10 g des Glycerinmusters werden mit 50 ccm kohlensäurefreiem, dest. Wasser verdünnt und unter Zusatz von Phenolphthalein mit Normalnatronlauge titriert.

Als Resultat wird in Gramm die Menge  $\text{Na}_2\text{O}$  angegeben, welche erforderlich ist, um 100 g des Glycerinmusters zu neutralisieren.

### 6. Bestimmung des Gesamtrückstandes bei $160^\circ$ .

Um einen Verlust an organischer Säure zu vermeiden, wird das Rohglycerin mit Soda schwach alkalisch gemacht. Jedoch darf man, um die Bildung von Polyglycerinen zu verhindern, eine Alkalität von 0,2%  $\text{Na}_2\text{O}$  nicht überschreiten.

10 g des Musters werden in einem 100 ccm Kölbchen abgewogen, mit etwas Wasser verdünnt, und die notwendige Menge Normalsalzsäure oder Soda zugefügt, um die richtige Alkalinität zu erreichen. Dann wird auf 100 aufgefüllt, der Inhalt gut durchgeschüttelt und 10 ccm davon in eine gewogene Petrischale mit flachem Boden von 6 cm Durchmesser und 12 mm Tiefe gegeben. Bei Rohglycerinen mit abnorm hohem organischen Rückstand muß eine geringere Menge abgedampft werden, so daß das Gewicht des organischen Rückstandes 30—40 mg nicht wesentlich überschreitet.

#### A b d a m p f e n d e s G l y c e r i n s .

Die Schale wird auf ein Wasserbad gesetzt, bis der größte Teil des Wassers verdunstet ist. Dann wird die weitere Verdampfung in einem Trockenschrank bei höherer Temperatur vorgenommen. Gute Resultate erzielt man in einem Trockenschrank von  $30 \times 30 \times 30$  cm, dessen Boden aus einer Eisenplatte von 20 mm Stärke besteht, und der in halber Höhe einen mit Asbeststreifen belegten Zwischenboden enthält. Auf diese Streifen stellt man die Petrischale mit der Glycerinlösung. Wenn die Temperatur des Trockenschrankes bei geschlossener Tür auf  $160^\circ$  reguliert ist, so kann eine Temperatur von  $130$ — $140^\circ$  unschwer bei halboffener Tür erhalten werden. Der größte Teil des Glycerins sollte bei dieser Temperatur verdampft werden. Wenn das Glycerin fast ganz verflüchtigt ist, so daß nur noch schwache Dünste abziehen, entfernt man die Schale und läßt erkalten. Es werden 0,5 bis 1 ccm Wasser zugesetzt, und der Rückstand durch drehende Bewegung ganz oder nahezu vollständig in Lösung gebracht. Die Schale wird dann wieder auf das Wasserbad oder auf den oberen Deckel des Trockenschrankes gestellt, bis das überflüssige Wasser verdunstet ist, und der Rückstand sich in solchem Zustand befindet, daß er, in den  $160^\circ$  heißen Trockenschrank gebracht, nicht spritzt. Die Zeit, welche bis zu diesem Punkte erforderlich ist, kann nicht genau angegeben werden, ist aber auch nicht von Wichtigkeit; im allgemeinen braucht man 2—3 Stunden. Als dann müssen jedoch genaue Zeiten innegehalten werden. Man läßt die Schale eine Stunde im Trockenschrank stehen, dessen Temperatur genau auf  $160^\circ$  eingestellt ist, nimmt sie dann heraus, läßt abkühlen, behandelt den Rückstand mit Wasser wie vorher und dunstet das Wasser wiederum ab. Der Rückstand wird nochmals eine Stunde lang einer zweiten Eintrocknung unterworfen, worauf man die Schale in einem Exsiccator

über Schwefelsäure abkühlt und alsdann zur Wägung bringt. Die Behandlung mit Wasser usw. wird so lange wiederholt, bis ein konstanter Verlust von 1—1,5 mg pro Stunde eintritt.

Korrektionen, die an dem Gewicht des Gesamtrückstandes anzubringen sind.

Bei sauren Glycerinen muß eine Korrektion für das zugesetzte Alkali angebracht werden. 1 ccm Normalalkali entspricht einer Gewichtszunahme von 0,022 g; bei alkalischen Rohglycerinen muß eine Korrektion für die zugegebene Säure angebracht werden. Man subtrahiert die Gewichtszunahme, welche aus der Umwandlung des  $\text{NaOH}$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in  $\text{NaCl}$  hervorgeht. Das korrigierte Gewicht mit 100 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt des Gesamtrückstandes bei  $160^\circ$ . Der Gesamtrückstand ist für die Bestimmung der nichtflüchtigen acetylierbaren Verunreinigungen aufzuhaben.

7. Die Differenz zwischen dem Gesamtrückstande bei  $160^\circ$  und der Asche ist der organische Rückstand. Hierbei ist zu beachten, daß die Alkalosalze der organischen Säuren beim Glühen in Carbonate umgewandelt werden, und daß somit das  $\text{CO}_2$ , welches auf diese Weise entsteht, nicht im organischen Rückstand enthalten ist.

#### 8. Feuchtigkeit.

Der Bestimmung liegt die Tatsache zugrunde, daß Glycerin bei längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid völlig vom Wasser befreit wird.

2—3 g sehr reinen voluminösen Asbestes, der mit Säuren gereinigt, gewaschen und im Heißwassertrockenschrank schon getrocknet worden ist, werden in ein kleines Wägeglas von etwa 15 ccm Inhalt gebracht. Das Wägeglas wird im Vakuum-exsiccator über Schwefelsäure bei einem Druck von 1—2 mm Quecksilber so lange gehalten, bis das Gewicht konstant ist; sodann werden 1—1,5 g des Musters so vorsichtig auf Asbest getropft, daß sie von diesem vollständig absorbiert werden. Das Gläschen mit Inhalt wird gewogen und dann so lange im Exsiccator unter 1—2 mm Druck gestellt, bis es konstant im Gewichte geworden ist. Bei  $15^\circ$  ist Gewichtskonstanz in etwa 48 Stunden erreicht. Bei tieferen Temperaturen dauert es länger. Die Schwefelsäure im Exsiccator muß öfters erneuert werden.

#### Acetinverfahren zur Glycerinbestimmung.

Die amerikanischen, britischen, deutschen und französischen Glycerinanalysenkommissionen haben sich gelegentlich einer Zusammenkunft ihrer Vertreter in London auf die nachfolgende Methode geeinigt und sind zu der Überzeugung gekommen, daß die Resultate dieser Methoden bei Rohglycerin der Wahrheit am nächsten kommen. Sie haben sich ferner dahin verständigt, daß diese Methode stets dann anzuwenden ist, wenn der Glyceringehalt nur nach einer Methode ermittelt werden soll. Bei Reinglycerinen ergibt die Methode Resultate, die mit denen des Bichromatverfahrens identisch sind. Die Methode ist jedoch nur dann anwendbar, wenn das Rohglycerin nicht mehr als 50% Wasser enthält.

## Erforderliche Reagenzien.

## a) Reines Acetanhydrid.

Dasselbe muß sorgfältig auf seine Reinheit untersucht werden. Ein gutes Muster darf nach der Esterifizierung bei einem blinden Versuch nicht mehr als 0,1—0,2 ccm Normalnatronlauge verbrauchen. Ebenso darf sich das Acetanhydrid nach Zugabe des Natriumacetats beim Kochen am Rückflußkübler innerhalb einer Stunde nur sehr schwach färben.

## b) Reines, geglühtes und entwässertes Natriumacetat.

Das käufliche Salz wird in einer Platin-, Quarz- oder Nickelschale unter Vermeidung von Verkohlung geschmolzen, schnell pulverisiert und in einer Stöpflasche im Exsiccator aufbewahrt. Es ist absolut notwendig, daß das Natriumacetat vollkommen wasserfrei ist.

## c) Eine carbonatfreie, ungefähr normale Ätznatronlauge für Neutralisationszwecke.

Dieselbe läßt sich am besten durch Auflösen von reinem Natriumhydroxyd in der gleichen Menge Wasser herstellen, man läßt absitzen und filtriert durch ein Asbest- oder Papierfilter. Die klare Lösung wird mit kohlensäurefreiem Wasser auf die gewünschte Konzentration gebracht.

d)  $\frac{1}{1}$ -n. Ätznatronlauge, carbonatfrei, wird wie oben hergestellt und sorgfältig eingestellt. Manche Natronlasuren sollen nach dem Kochen eine Gehaltsabnahme zeigen, solche Lösungen sind zu verwerfen.

e)  $\frac{1}{1}$ -n. Säure.

f) Phenolphthaleinlösung. Ein halber Teil Phenolphthalein wird in 100 Teilen Alkohol gelöst und neutralisiert.

## Analyse.

1,25—1,5 g Rohglycerin werden so rasch wie möglich in einem enghalsigen, ungefähr 120 ccm fassenden Kolben, der zweckmäßig mit rundem Boden versehen, gut gereinigt und getrocknet ist, abgewogen. Hierzu werden zunächst 3 g wasserfreies Natriumacetat, dann 7,5 ccm Acetanhydrid gegeben, und nunmehr das Kölbchen mit einem Rückflußkübler verbunden. Der Bequemlichkeit halber sollte das innere Rohr dieses Kühlers nicht über 50 cm Länge und 9—10 mm Durchmesser haben. Das Kölbchen wird mit dem Kübler am besten mittels eines Glasschliffes oder mittels eines Gummistopfens verbunden. Sollte ein Gummistopfen verwendet werden, so ist dieser zuvor durch Behandlung mit heißen Acetanhydriddämpfen zu reinigen. Der Inhalt des Kolbens wird etwa eine Stunde lang im gelinden Sieden gehalten, wobei man beachte, daß die Salze nicht an den Wänden des Kolbens eintrocknen. Man lasse den Kolben etwas abkühlen und schütte durch das Rückflußrohr 50 ccm kohlensäurefreies destilliertes Wasser von etwa 80°, indem man Obacht gibt, daß sich das Kölbchen nicht von dem Kübler ablöst. Man kühl zuvor, um ein plötzliches Heraufstoßen der Dämpfe bei Zugabe des Wassers und ein Zerbrechen des Kolbens zu verhindern. Man spart Zeit, wenn man das Wasser hinzufügt, ehe der Inhalt des Kolbens er-

starrt, doch kann der Inhalt auch ruhig fest und die Bestimmung am nächsten Tage ohne Schaden fortgesetzt werden. Der Inhalt des Kolbens darf so lange — jedoch nicht über 80° — erwärmt werden, bis Lösung eintritt, die häufig durch einige dunkle Flocken, welche aus organischen Verunreinigungen des Rohglycerins stammen, getrübt ist. Durch eine drehende Bewegung wird das Auflösen beschleunigt. Flasche und Inhalt werden abgekühlt, jedoch ohne sie vom Kübler zu trennen. Wenn alles kalt ist, wird das Innere des Kühlrohres durch reines Wasser in den Kolben gespült, der Kübler vom Kolben entfernt, und der Gummistopfen oder das Ende des Kühlrohres in den Kolben abgespült. Alsdann filtriert man den Inhalt des Kolbens durch ein mit Säure extrahiertes Filter in einem Jenakolben von etwa 1 l, wäscht mit kaltem kohlensäurefreiem dest. Wasser gründlich nach und fügt 2 ccm Phenolphthaleinlösung f und so viel Ätznatronlösung c oder d hinzu, bis eine schwach röthlich-gelbliche Färbung auftritt. Die Neutralisation muß sehr vorsichtig vorgenommen werden. Zweckmäßig läßt man das Alkali an dem Flaschenrand herunterlaufen und hält den Inhalt der Flasche dauernd in Bewegung, deren Richtung man häufig ändert, bis nahezu Neutralisation eingetreten ist, die durch langsameres Verschwinden der lokalerzeugten Färbung sich bemerkbar macht. Wenn dieser Punkt erreicht ist, werden die Wände des Kolbens mit kohlensäurefreiem Wasser abgespült, und das Alkali von nun an tropfenweise zugesetzt und nach jedem Tropfen gut durchgeschüttelt, bis die gewünschte Färbung erreicht ist. Jetzt lasse man aus einer Bürette 50 ccm oder einen Überschuß von Normalnatronlauge d hereinlaufen und notiere genau die zugesetzte Menge. Man hält den Inhalt 15 Minuten im schwachen Sieden, während man den Kolben mit einem Glasrohr als Kübler versieht. Nun kühlte man so schnell wie möglich ab und titriere den Überschuß an Normallauge mit Normalsäure e, bis die röthlich-gelbliche Färbung oder die gewählte Endfarbe wieder erhalten wird. Eine weitere Zugabe von Indicator zu diesem Zeitpunkt wird ein Zurückkehren der Rosa farbe verursachen.

Aus diesem Grunde sieht man von einer weiteren Indicatorzugabe ab. Aus der verbrauchten Menge  $\frac{1}{1}$ -n. Natronlauge berechnet man den Glyceringehalt unter Berücksichtigung der Korrektur für den weiter unten beschriebenen blinden Versuch. 1 ccm  $\frac{1}{1}$ -n. Natronlauge = 0,03069 g Glycerin.

Der Ausdehnungskoeffizient der Normallösungen beträgt ungefähr 0,00033 für 1 ccm und 1°. Eine Korrektur wird erforderlichenfalls vorgenommen.

## Blinder Versuch.

Da das Acetanhydrid und das Natriumacetat Verunreinigungen enthalten können, welche das Resultat beeinflussen würden, ist ein blinder Versuch erforderlich, bei dem dieselben Mengen Acetanhydrid und Natriumacetat angewendet werden, wie bei der Analyse. Nachdem die Essigsäure neutralisiert ist, braucht man indessen nicht mehr als 5 ccm des Normalalkalik d zuzusetzen, da dies dem Überschuß von Alkali entspricht, der meistens nach der Verseifung des Triacetins bei der Glycerinbestimmung übrig bleibt.

**Bestimmung des Glycerinwertes der acetylierbaren Verunreinigungen.**

Der durch Erhitzen auf 180° erhaltene Gesamt-rückstand wird in 1 oder 2 ccm Wasser gelöst, in einen kleinen Acetylierkolben von 120 ccm hineingespült und das Wasser verdunstet. Dann setzt man wasserfreies Natriumacetat hinzu und ver-fährt genau wie bei der Glycerinbestimmung. Man berechnet das Resultat auf Glycerin.

**Analyse des Acetanhydrids.**

In eine abgewogene Stöpselflasche, die 10 bis 20 ccm Wasser enthält, gießt man etwa 2 ccm Anhydrid, setzt den Stopfen auf, wägt und läßt unter gelegentlichem Schütteln während einiger Stunden stehen, bis das Anhydrid gänzlich hydrolysiert ist. Darauf wird auf 200 ccm verdünnt, Phenolphthalein zugesetzt und mit Normalnatronlauge titriert. Hieraus ergibt sich die Gesamtsäidität an freier Essig-säure und Säure, die aus dem Anhydrid entstanden ist. In einem Wägegläschen mit Stopfen, das ein bekanntes Gewicht an frisch destilliertem Anilin (etwa 10—20 ccm) enthält, werden 2 ccm Acet-anhydrid gegeben. Das Ganze wird kräftig durchgeschüttelt, gekühlt und dann gewogen. Der Inhalt wird darauf in etwa 200 ccm kaltes Wasser hineingespült und wie oben titriert. Hieraus ergibt sich die Acidität der ursprünglich vorhandenen Essig-säure plus die Hälfte der Säure, die aus dem Anhy-drid stammt (die andere Hälfte ist zur Acetanilid-bildung verbraucht); das zweite Resultat wird von dem ersten abgezogen (beide auf 100 g berechnet) und dieses Besultat verdoppelt, ergibt die Kubik-zentimeterzahl Normalnatronlauge, welche 100 g der Acetanhydridprobe erfordern. 1 ccm Natron-lauge entspricht 0,051 g Anhydrid.

**Bichromatverfahren zur Glycerin-bestimmung.**

**Erforderliche Reagenzien.**

a) Pulverisiertes, reines Kalium bichro-mat, welches bei 110—120° in Luft, frei von Staub und organischen Dämpfen getrocknet wurde, wird als Normalpräparat angenommen.

b) Verdünnte Bichromatlösung. 7,4564 g des Bichromats werden in dest. Wasser gelöst, und die Lösung bei 15,5° zu 1 l aufgefüllt.

c) Ferroammonsulfat. Man löst 3,7282 g Kaliumbichromat a in 50 ccm Wasser und fügt 50 ccm 50volumprozentige Schwefelsäure hinzu. Der kalten unverdünnten Lösung setzt man aus einem Wägeglase einen mäßigen Überschuß von Ferroammonsulfat zu und titriert mit verd. Bi-chromatlösung zurück. Man berechnet den Wert des Eisensalzes auf das angewandte Bichromat.

d) Silbercarbonat. Dies wird für jede Untersuchung aus 140 ccm 0,5%iger Silbersulfatlösung hergestellt, die mit etwa 4.9 ccm normaler Natriumcarbonatlösung gefällt wird. Es ist ratsam, etwas weniger als die berechnete Menge Normal-natriumcarbonat anzuwenden, da ein Überschuß von Alkalicarbonat das rasche Absetzen verhindert. Nach dem Absetzen dekantiert man und wäscht einmal mittels Dekantation aus.

e) Bleisubacetat. Eine reine 10%ige Lösung von Bleiacetat wird mit einem Überschuß von Bleiglätte eine Stunde lang gekocht, indem man das Volumen konstant hält und dann heiß filtriert. Ein später sich bildender Niederschlag wird nicht berücksichtigt. Die Lösung ist vor Kohlensäureein-wirkung zu schützen.

f) Kaliumferricyanid. Eine Lösung, die etwa 0,1% enthält.

**Analyse.**

20 g Glycerin werden genau abgewogen, auf 250 ccm verdünnt und davon 25 ccm genommen. Man versetzt mit Silbercarbonat, läßt unter gelegentlichem Umschütteln während etwa 10 Min. stehen und setzt einen geringen Überschuß (meistens etwa 5 ccm) des basischen Bleiacetats e hinzu, läßt wiederum einige Minuten stehen, verdünnt mit dest. Wasser auf 100 ccm und fügt dann noch 0,15 ccm Wasser hinzu, um das Volumen des Nie-derschages zu kompensieren. Nun wird gründlich gemischt und durch ein lufttrockenes Filter in ein geeignetes enghalsiges Gefäß filtriert, indem man die ersten 10 ccm des Filtrates fortschüttet, und das spätere Filtrat, wenn es nicht ganz klar ist, zum zweitenmal filtriert. Man prüft einen kleinen Teil des Filtrates mit etwas basischem Bleiacetat, das keine weitere Fällung hervorrufen darf. (In den meisten Fällen genügen die obigen 5 ccm volllauf.) Gelegentlich bekommt man ein Rohglycerin, welches mehr braucht, und in diesem Falle geht man aufs neue von 25 ccm der verd. Glycerinlösung aus, die man nunmehr mit 6 ccm basischen Bleiacetats reinigt. Es muß darauf gesehen werden, daß kein allzu großer Überschuß an basischem Acetat ver-wendet wird. 25 ccm des klaren Filtrates werden in ein sauberer Becherglas gegossen (das vorher mit Bichromat und Schwefelsäure gereinigt wurde); um den in der Glycerinlösung enthaltenen kleinen Überschuß von Blei als Sulfat auszufällen, werden 12 Tropfen Schwefelsäure 1 : 4 zugefügt, erst dann setzt man 3,7282 g des pulverisierten Kaliumbi-chromats hinzu. Das Bichromat wird mit 25 ccm Wasser herabgespült, und man läßt unter gelegent-lichem Umschütteln stehen, bis es gänzlich gelöst ist (eine Reduktion findet nicht statt).

Nun setzt man 50 ccm 50volumenprozentiger Schwefelsäure hinzu und stellt das Gefäß während etwa zwei Stunden in kochendes Wasser und schützt es während dieser Zeit vor der Einwirkung von Staub und organischen Dämpfen, wie z. B. Alkohol, bis die Titration zu Ende geführt ist. Nach dem Ab-kühlen fügt man aus einem Wägegläschen Ferro(ammonsulfat bis zu einem kleinen Überschuß hinzu, indem man durch Tüpfelproben auf einer Porzellanplatte mit dem Kaliumferricyanid kontrolliert, und titriert schließlich mit verd. Bichromatlösung zurück. Aus der Menge Bichromat, das reduziert wurde, berechnet man den Prozentgehalt an Glycerin. 1 g Glycerin entspricht 7,4564 g Bi-chromat, 1 g Bichromat entspricht 0,13411 g Gly-kerin.

**Bemerkungen.**

1. Die Säurekonzentration in dem Oxydations-gemisch und die Zeitdauer der Oxydation müssen genau innegehalten werden.

2. Bevor das Bichromat der Glycerinlösung zugesetzt wird, ist es unerlässlich, daß der kleine Bleiüberschuß mit Schwefelsäure gefällt wird.

3. Bei Rohglycerinen, die nahezu frei von Chloriden sind, kann man die Menge Silbercarbonat auf ein Fünftel und das basische Bleiacetat auf 0,5 ccm reduzieren.

4. Es empfiehlt sich, zuweilen etwas Kaliumsulfat zuzusetzen, um ein klares Filtrat zu erhalten.

#### Vorschriften zur Berechnung des wirklichen Glyceringehaltes.

1. Man bestimmt den scheinbaren Prozentgehalt des Musters an Glycerin mittels des Acetinverfahrens. Sollte das Glycerinmuster acetylierbare Verunreinigungen enthalten, so sind diese im Resultat eingeschlossen.

2. Man bestimmt den Gesamtrückstand bei 160°.

3. Man bestimmt den Acetinwert des Rückstandes unter „2“ auf Glycerin bezogen.

4. Man subtrahiert das unter „3“ erhaltene Resultat von dem unter „1“ erhaltenen Prozentgehalte und gibt diese so korrigierte Zahl als Glyceringehalt an. Wenn flüchtige acetylierbare Verunreinigungen vorhanden waren, so sind sie in dieser Zahl enthalten.

#### Bemerkungen.

Erfahrungsgemäß hat sich gezeigt, daß in einem guten Rohglycerin die Summe von Wasser, Gesamtrückstand bei 160° und korrigiertem Glyceringehalt innerhalb einer Fehlergrenze von 0,5% gleich 100 ist. Ferner stimmt bei solchen Rohglycerinen das Bichromatresultat mit dem unkorrigierten Acetinresultat bis auf 1% überein.

Sollten größere Differenzen gefunden werden, so sind Verunreinigungen, wie Polyglycerine oder Trimethylenglykol vorhanden. Trimethylenglykol ist flüchtiger als Glycerin, es läßt sich daher durch fraktionierte Destillation isolieren. Eine annähernde Bestimmung der vorhandenen Menge Trimethylenglykol erhält man aus der Differenz der Acetin- und Bichromatuntersuchungsergebnisse solcher Destillate. Trimethylenglykol zeigt nach der ersten Methode 80,69% und nach der zweiten 138,3% auf Glycerin berechnet an. Zur Bewertung des Rohglycerins für manche Zwecke ist die Bestimmung des annähernden Gehaltes an Arsen, Sulfiden, Sulfiten und Thiosulfaten erforderlich. Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung dieser Verunreinigungen sind nicht Gegenstand dieser Untersuchung gewesen.

#### Empfehlungen des Ausführungs-komitees.

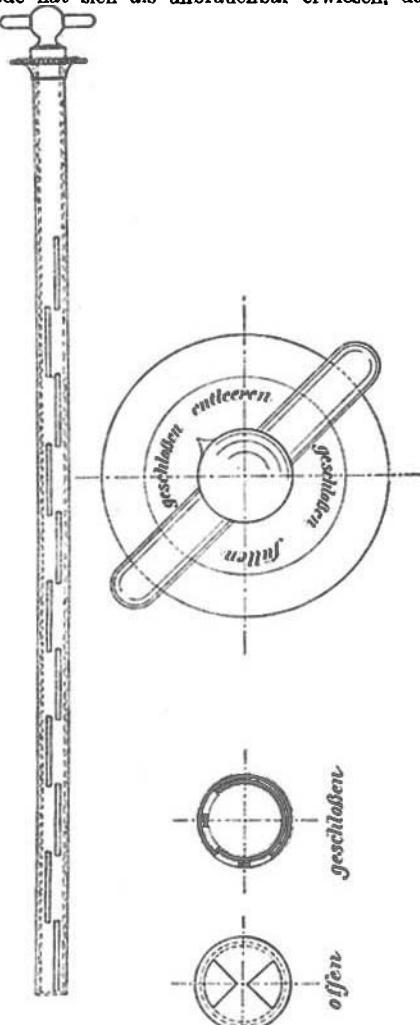
Sollte der nichtflüchtige organische Rückstand bei 160° bei Unterlaugenglycerin über 2,5% betragen — d. h. ohne Korrektur für die Kohlensäure in der Asche —, so ist dieser Rückstand nach der Acetinmethode zu untersuchen, und ein etwa gefundener Glyceringehalt, der 0,5% überschreitet, ist von der Acetinzahl in Abzug zu bringen. Bei Saponifikat-Destillat und ähnlichen Glycerinen ist der organische Rückstand dann außer acht zu lassen, wenn er 1% nicht überschreitet. Sollte das Muster mehr als 1% enthalten, so muß der organ-

nische Rückstand acetyliert und das gefundene Glycerin (nach Abzug von 0,5%) von der Acetinzahl abgezogen werden.

#### Nachtrag 1.

##### Probeentnahme von Rohglycerin.

Bisher benutzte man zur Entnahme von Rohglycerinmustern ein Glasrohr, welches langsam in das Faß hineingelassen wurde, um möglichst aus allen Höhenlagen Muster zu erlangen. Diese Methode hat sich als unbrauchbar erwiesen, da das



dickflüssige Glycerin sehr langsam in dem Rohre aufsteigt, so daß es unmöglich ist, aus allen Höhenlagen Muster zu erhalten. Ein weiterer Nachteil des Glasrohres liegt darin, daß es unmöglich ist, mit demselben auch nur eine annähernd richtige Menge des am Boden des Fasses abgesetzten Salzes zu entnehmen. Der oben abgebildete Musterzieher vermeidet diese Nachteile. Er besteht aus zwei Messingröhren, von denen die eine genau in die andere paßt. Eine Anzahl Schlitze sind in jede Röhre eingeschnitten, und zwar so, daß durch eine Drehung der Röhre ein zusammenhängender Schlitz gebildet wird, welcher gestattet, Muster aus allen Lagen des Fasses zu ziehen. Bei dem neuen Musterzieher

tritt das Glycerin fast momentan in das Innere desselben. Auch am Boden des Musterziehers sind Schlitze angebracht, die ermöglichen, Teile des Salzes vom Boden des Fasses zu entnehmen. Der Musterzieher ist derartig konstruiert, daß durch eine einfache Drehung des oben angebrachten Griffes alle Schlitze gleichzeitig geschlossen werden können. An einem Zeiger erkennt man, ob der Musterzieher geöffnet oder geschlossen ist. Bei größeren Musterziehern. (von 25 mm Durchmesser) kann man durch eine dritte Drehung nur die Bodenschlitze öffnen und schließen. Beim Gebrauch wird der Musterzieher geschlossen in das Faß eingeführt; sobald er den Boden berührt, wird er 1—2 Sekunden geöffnet und sodann wieder geschlossen. Enthält das Faß abgesetztes Salz, so muß der Musterzieher geöffnet werden, ehe er durch das Salz gestoßen wird, damit das abgesetzte Salz in genügender Menge in die Röhre des Musterziehers gelangt. Es wird aber in diesem Falle beinahe unmöglich, ein genaues Muster zu ziehen, deshalb sollte das Muster stets sofort nach der Füllung der Fässer gezogen werden. [A. 81.]

## Beiträge zur exakten Gasanalyse.

Von ARTHUR WILHELM,

Chemiker an der Oberschlesischen Zentralstelle für Grubenrettungswesen und Versuchsstrecke, Beuthen Oberschlesien.

(Eingeg. d. 7.3. 1911.)

Die Probenahme von Gasen erfolgte bisher in der Weise, daß Gefäße von  $\frac{1}{4}$ —10 l Inhalt, aus Glas oder Blech bestehend, nach vorheriger Füllung mit Wasser, mit der Gasquelle verbunden, oder an Ort und Stelle entleert und nach Wiederschließen der Hähne oder Stopfen, dem Laboratorium übersandt wurden.

Die Gefäße werden zur Analyse bei Öffnung des unteren Verschlusses in ein Gefäß mit Wasser gestellt, wobei das obere Ende mittels Gummidrahtes unter Ausströmen von etwas Gas mit dem Analysenapparat verbunden wird.

Durch das Eigengewicht des Gefäßes dringt das Wasser in dieses ein und drückt das Gas heraus.

Von dem Wasser werden unter Umständen einzelne Gasbestandteile absorbiert und andere dementsprechend zu hoch gefunden. Jedenfalls kommt das Gas hierbei zweimal mit Wasser in Berührung.

Das Überfüllen des Gases in ein Gefäß mit Quecksilberabsperzung, z. B. in die Schönorf'schen Röhren, bietet keinerlei Vorteile, weil das Überleiten von Gas aus einem größeren Glas- oder Blechgefäß, zunächst doch unter Zuhilfenahme von Wasser geschehen muß, woraus noch größere Unstimmigkeiten sich ergeben können. Die Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit in diesem Falle dürfte bei großen Gefäßen wegen Amalgamation oder wegen der großen Menge Quecksilber untrüglich sein.

Die Sättigung des Sperrwassers mit dem zu untersuchenden Gas kann natürlich nur bei bekannten Gasgemischen Anwendung finden. Um die Berührung von Gas und Wasser zu vermeiden,

bedient man sich verschiedener Ansaugevorrichtungen, jedoch wird dabei meist nicht berücksichtigt, daß mindestens der 15- bis 20fache Inhalt des Probegefäßes durch Pumpen usw. erneuert werden muß, auch fehlt darüber jede Kontrolle, oder aber Zeit und Umstände gestatten diese Art von Probenahme nicht.

Doch hat diese Methode vor der ersten, wenn kleine Gefäße angewandt werden und mit Quecksilberabsperzung gearbeitet wird, Vorzüge, schließt aber auch noch erhebliche Fehlerquellen ein.

Diese Übelstände suchte Vf. durch Einführung von Vakuumpipetten zu beseitigen, mit deren Hilfe eine äußerst rasche, fast fehlerfreie Gasprobenahme wohl in allen Fällen möglich ist. Gleichzeitig können aber diese Pipetten auch dazu dienen, eine bestimmte Menge Gas durch ein Absorptionsmittel zu saugen, um einen bestimmten Gasbestandteil zu bestimmen, in welchem Falle die Pipette nach dem Absorptionsgefäß angeschlossen wird.

Die in Abbildung 1 abgebildete Pipette hat zwei Hähne mit schräger Bohrung. Die Hahngehäuse sind, um ein Herausstoßen des Hahnkükens und das Eindringen von Luft zu verhindern, an einem Ende geschlossen. Die Enden der Hahnwirbel sind so gebogen, daß, bei geschlossenen Hähnen, diese mit den Ansatzrohren parallel liegen. Um die Hähne vor unzeitigem Öffnen zu schützen, wird bei der Stelle a eine Schnur oder Drahtschlinge mit Plombe befestigt, sowohl nach dem Evakuieren wie auch nach der Probenahme. Das Auspumpen einer solchen Röhre wird mit einer Quecksilberpumpe nach Töpler-Hagen in fünf Minuten bis zu dem höchsten Vakuum erreicht. Das Vakuum erhält sich in den Pipetten nach angestellten Versuchen auf gleicher Höhe gut über 14 Tage.

Um zu messen, wie groß das Vakuum der Pipetten ist, ob und wie lange dasselbe konstant bleibt, bestimmt man deren Inhalt durch Messung oder Wägung des ausfließenden Wassers. Hierauf werden die Pipetten ohne Hähne bei ca. 120° getrocknet, die Hähne geschmiert, nach dem Erkalten eingesetzt und evakuiert. Unter Wasser wird der untere Hahn geöffnet und dann wieder geschlossen, wenn der innere Wasserspiegel der Pipette mit dem Wasserspiegel des Gefäßes gleich hoch steht.

Die Differenz der Wassermengen zeigt die noch vorhandene Luftmenge, welche sich durch eine kleine Rechnung in Prozenten ergibt und bei der Analyse selbstverständlich in Rücksicht zu ziehen ist.

Bei Büretten mit 100 Teilen, aber nur mit einem wirklichen Inhalt von 50 ccm ist diese Zahl um die Hälfte kleiner. Um umständliche Rechnung zu ersparen, stellt man, um den entsprechenden Betrag, der bei guten Pipetten konstant ist, mehr Gas ein und hat diese Zahl nur beim Sauerstoff- und Stickstoffgehalt des Gases entsprechend zu berücksichtigen. Jedenfalls ist die Luftmenge äußerst klein. Um Gas zu entnehmen, wird die Plombierung durchschnitten, und ein Hahn einige Sekunden

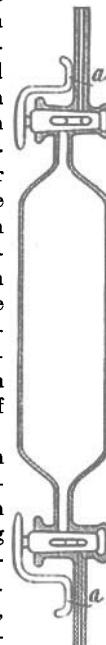


Abb. 1.