

schon seit längerer Zeit, ähnliche Bestrebungen, die durch den Weltkrieg zweifellos auch besonders gefördert werden dürften, durchzusetzen und besonders der Chemie das Verständnis weiter Kreise zu erschließen. Der Bromberger Oberlehrer L. Trinkwaller hat in einem sehr beachtenswerten Aufsatz über: „Fragen des chemischen Unterrichts“ in der Zeitschrift: „Aus der Natur“ (1917, S. 380—387 und 456—463) nicht mit Unrecht darauf hingewiesen, daß man auch die führenden Geister der Chemie nicht ganz von den Vorwürfen freisprechen könne, daß sie sich zu wenig bemühten, weitere Kreise für die Bedeutung chemischer Forschung zu interessieren; und auch seine weitere Bemerkung, daß die Vertreter anderer Wissenschaften und der Kunst den Chemikern auf dem Gebiet einer gesunden Popularisierung der Wissenschaft weit über seien, entbehrt durchaus nicht einer gewissen Berechtigung. Andererseits darf man aber auch nicht verkennen, daß in neuerer Zeit das Interesse für die Chemie in größeren Kreisen etwas gewachsen ist. Allerdings gibt es auch heute noch manche Chemiker, die allen solchen Bestrebungen mit einem gewissen Mißtrauen gegenüberstehen, weil sie daraus eine Gefährdung des rein wissenschaftlichen Charakters der Chemie befürchten.

Was Prof. Klatt über die Bedeutung der Naturwissenschaften und besonders der Chemie für die staatsbürgerliche Erziehung sagt, die nach seinen Wünschen schon auf der Schule einsetzen sollte, enthält ebenfalls eine ganze Reihe von Anregungen, denen auch derjenige seine Zustimmung nicht versagen wird, der eine allgemeine Einführung in die Volkswirtschaft weniger der Schule als den Hochschulen zur Aufgabe stellen möchte. Ganz richtig wird allerdings hervorgehoben, daß die großen Mächte unserer Volkswirtschaft, Landwirtschaft und Industrie, ihre Bedeutung, ihre Bedürfnisse und ihre gegenseitigen Abhängigkeitsverhältnisse nur derjenige verstehen kann, der über einige naturwissenschaftliche Kenntnisse verfügt. „Eine Durchdringung der chemisch-technischen Tatsachen mit volkswirtschaftlichen Gesichtspunkten, das ist in der Tat das Ideal, dem auch der Technologe wird nachstreben müssen, der im Unterricht auf der Hochschule auch auf die Angehörigen anderer Berufe einwirken wollen.“ Bis jetzt ist ein Versuch, die Volkswirtschaft im naturkundlichen und chemischen Unterricht darzustellen, noch nicht in befriedigender Weise gemacht worden. Es ist aber sehr beachtenswert, daß jetzt auch aus den Kreisen der Lehrerschaft heraus der Wunsch geäußert wird, eine solche Anleitung zu erhalten.

Man wird in der Tat unter Berücksichtigung der leider feststehenden Tatsache, daß auch im deutschen Volk die Kenntnisse von den Errungenschaften der Technik und der Industrie noch viel zu wenig verbreitet sind, immer wieder darauf aufmerksam machen müssen, daß es, wie Klatt sehr richtig sagt, nicht die rohe Kraft der Arbeitskräfte allein ist, die Deutschlands Industrie geschaffen hat, sondern daß es vor allem geistige Kräfte gewesen sind, denen man den Aufschwung von Handel und Industrie zu verdanken hat. Nicht nur die jetzt so beliebte Chemie des Krieges gilt es kennen zu lernen, sondern den Versuch zu machen, dem Schüler und Studenten mit Hilfe einiger passend ausgewählter Beispiele aus der Geschichte der chemischen Industrie einen Einblick in dieses gewaltige Gebiet nationaler Arbeit zu verschaffen. Wenn man dadurch zu dem Ergebnis gelangt, Deutschlands Stellung in der Weltwirtschaft frei von chauvinistischen Vorurteilen allmählich zu begreifen, so bedeutet das in der Tat auch ein Stück nationaler Erziehung.

Herr Prof. Klatt, der mit seinen Schülern von Görlitz aus vielfach technische Betriebe besucht hat, hält es auch für notwendig, bei der vorherigen Erörterung dieser Besichtigungen das soziale Moment nicht zu vergessen. Warmherziges soziales Empfinden zu wecken, ist sicherlich ebenfalls eine vaterländisch wertvolle Arbeit, die in den obersten Klassen, aber wohl besser noch auf den Universitäten und technischen Hochschulen, wie auch auf den Handelshochschulen, niemals vergessen werden sollte, da doch gerade die deutsche Sozialpolitik den anderen Völkern als ein vor dem Kriege auch im feindlichen Auslande stets neidlos anerkanntes Vorbild gegolten hat, ein Urteil, das auch heute noch seine volle Berechtigung besitzt.

Wir werden uns zweifellos auch nach dem Kriege mit den Fragen des chemischen Unterrichts auf den Schulen und Hochschulen eingehend befassen müssen. Dabei wird es vor allem auch erforderlich sein, darauf hinzuwirken, daß die jetzt leider noch verhältnismäßig losen Beziehungen zwischen den akademischen Lehrern und den Schulpäda-

gogen im engeren Sinne fester geknüpft werden, denn nur durch eine gemeinsame Arbeit wird es schließlich gelingen können, die einer notwendigen Erweiterung des naturwissenschaftlichen und speziell des chemischen Unterrichts entgegenstehenden Schwierigkeiten im allgemeinen Interesse zu überwinden.

[A. 96.]

Glycerinbestimmung nach dem Jodidverfahren mit kleinen Mengen Jodwasserstoffsäure (Halbmikrojodidverfahren).

Von R. NEUMANN.

(Mittteilung aus dem chemischen Laboratorium des Apollowerkes
Wien-Simmering.)

Die quantitative Bestimmung des Glycerins nach dem Verf. von Zeisel-Fanto¹⁾ konnte sich trotz mancher Vorzüge gegenüber anderen Glycerinbestimmungsmethoden keinen allgemeinen Eingang in die chemische Praxis verschaffen. Es wurde ihr vielfach die verhältnismäßig lange Ausführungsdauer und insbesondere der hohe Preis der in Betracht kommenden Reagenzien zum Vorwurfe gemacht, und man fand sie daher als technische Untersuchungsmethode ungeeignet. In den gegenwärtigen Kriegszeiten kommt neben den noch höheren Kosten der Chemikalien auch die schwere Beschaffungsmöglichkeit der Jodwasserstoffsäure hinzu, was ein konstantes Arbeiten nach dem Jodidverfahren völlig unmöglich macht.

Die Bestrebungen gingen infolgedessen dahin, den Verbrauch an Jodwasserstoffsäure wesentlich zu verringern, und es war der Gedanke naheliegend, durch Umgestaltung der Jodidmethode in ein Mikroverf. zum Ziele zu gelangen. Eine Mikroanalyse im wahrsten Sinne des Wortes wäre für technische Zwecke selbstverständlich undenkbar, da unseren Betriebs- und Untersuchungslaboratorien wohl schwerlich eine Mikrowage zur Verfügung steht, ja in den meisten Fällen die Unterbringung einer solchen infolge Mangel an geeigneten Räumlichkeiten ganz unmöglich wäre. Es blieb somit zur Lösung dieser Aufgabe nur der Weg, bei möglichster Herabsetzung der Jodwasserstoffmenge die Konzentration der zu untersuchenden glycerinhaltigen Substanz derart zu wählen, daß das Gewicht des gebildeten Jodsilbers auf einer gewöhnlichen, guten, analytischen Waage — wie sie sich in jedem besser eingerichteten chemischen Laboratorium vorfindet — festgestellt werden kann, um daraus mit genügender Genauigkeit den Glyceringehalt zu ermitteln.

Eine Anzahl im hiesigen Laboratorium ausgeführter Versuche hat gezeigt, daß das Jodidverfahren bei Benutzung beliebig geringerer Mengen der Probesubstanz und entsprechend herabgesetzter Quantitäten der Reagentien ebenso gut verwendbar ist wie bei genauer Einhaltung der von Zeisel-Fanto angegebenen Arbeitsweise. So wurden zum Beispiel statt der vorgeschriebenen 5 ccm bloß 2 ccm verschiedenster Glycerinlösungen mit nur 6 (statt 15) ccm Jodwasserstoffsäure (D. 1,96) im Stritarischen Jodidapparat²⁾ dem Jodidverfahren unterworfen (wobei gleichzeitig auch die entsprechend geringere Menge alkoholische Silbernitratlösung — 18 ccm — verwendet wurde). In allen diesen Fällen erhielt man vollständig zufriedenstellende Resultate; eine wesentliche Abkürzung der Arbeitszeit wurde dadurch nicht erzielt.

Weit ökonomischer und vorteilhafter hingegen ist es, zur Jodidbestimmung nur den 10. Teil der Probelösung und der Reagenzien zu verwenden und deren Durchführung in einem eigens für diesen Zweck in verkleinertem Maßstabe angefertigten Stritarischen Jodidapparate vorzunehmen. Dadurch wird nicht nur eine große Ersparnis an Material, sondern auch ein wesentlicher Gewinn an Zeit erzielt, was eine bedeutende Verbilligung der Methode darstellt.

1. Der Apparat. Der Apparat zur Ausführung der im nachfolgenden geschilderten „Halbmikrojodidbestimmung“ ist genau so beschaffen wie der von Stritar konstruierte Jodidapparat, nur wurde er für den vorliegenden Zweck in den halben linearen Dimensionen hergestellt, so daß der Rauminhalt des Siedekölbchens und der Vorlagen etwa den 8. Teil beträgt (siehe Abb. 1)³⁾.

In besonderen Fällen ist es vorteilhaft, zwischen den Teilen b und c ein Absorptionsgefäß g in Gestalt eines Stritarischen Kaliappa-

¹⁾ Z. f. landw. Versuchswesen in Österr. 5, 729 [1902]; Z. f. analyt. Chemie 42, 549, 579 [1903]; Angew. Chem. 16, 413 [1903].

²⁾ Z. anal. Chem. 42, 579 [1903].

³⁾ Der Apparat ist gesetzlich geschützt und wird von der Firma Paul Haack, Wien, IX, Garelligasse 4, hergestellt.

rates⁴⁾ einzuschalten, wodurch der Jodidapparat die in Abb. 2 veranschaulichte Form annimmt.

2. Ausführung der Operation. Die Ausführung der Bestimmung geschieht in ganz analoger Weise wie bei der bisher üblichen Art der Jodidbestimmung. Der Aufsatz des Teiles *b* wird mit einer Aufschlammung von 0,03–0,05 g gereinigtem, dunkelrotem Phosphor in etwa 0,5 cm Wasser gefüllt, welche Menge für eine sehr große Anzahl von Bestimmungen ausreicht. In die erste Vorlage *d* gelangen etwa 4,5–5 ccm, in die zweite *e*⁵⁾ 0,5 ccm alkoholische Silbernitratlösung. In das Siedekölbohen (*a*) bringt man neben

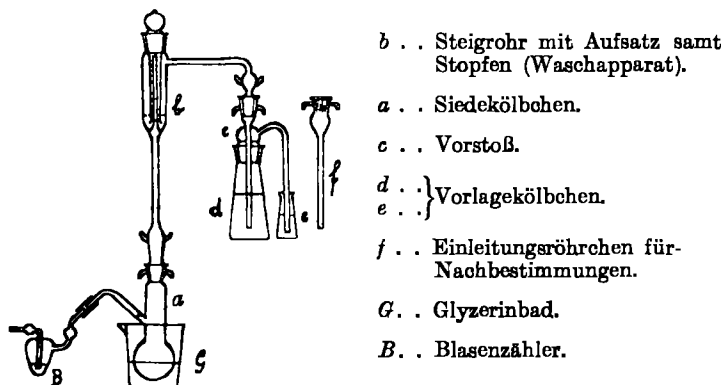


Abb. 1. ($\frac{1}{3}$ der natürlichen Größe.)

1–2 kleinen Tonsplitterchen 0,5 ccm der zu untersuchenden Lösung, die vorher auf einen Glyceringehalt von ungefähr 2,5–5% gebracht werden muß, und hierauf 1,5 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,9. Die Kohlensäure wird am zweckmäßigsten einer Stahlflasche, die mit einem Reduzierventil versehen ist, entnommen und vor Eintritt in den Apparat durch einen kleinen Blasenähler *B* geleitet (2–3 Blasen in der Sekunde).

Schwefelhaltige Substanzen kann man auch ohne die von Zeisel-Fanto angegebene Vorreinigung dem Jodidverfahren unterwerfen, was eine bedeutende Vereinfachung in der Ausführung der Glycerinbestimmung darstellt. Zu diesem Zwecke bringt man neben Phosphor etwas Cadmiumsulfatlösung

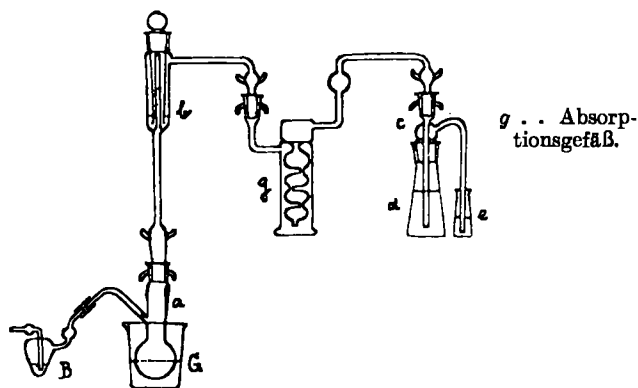


Abb. 2. ($\frac{1}{3}$ der natürlichen Größe.)

in den Wäscher. Bei Anwesenheit sehr großer Schwefelmengen genügt diese Anordnung nicht, da — selbst bei Verwendung von starker Cadmiumsulfatlösung — in der Silbernitratlösung der ersten und mitunter auch der zweiten Vorlage ein schwarzer Niederschlag entsteht. In diesem Falle ist es notwendig, den Absorptionsapparat *g* anzuwenden, der mit 30–40% iger sehr schwach angesäuerter Cadmiumsulfatlösung gefüllt wird⁶⁾. Auf diese Weise wird der

⁴⁾ Chem.-Ztg. 33, 264 [1909].

⁵⁾ In den meisten Fällen kann man — bei Vermeidung eines allzu starken Kohlensäurestromes — von der Verwendung der zweiten Vorlage absehen (und nur unter Benutzung des für Nachbestimmungen bestimmten Einleitungsröhrchens *f* arbeiten), namentlich wenn es sich um Glycerinbestimmungen in gleichartig zusammengesetzten Stoffen handelt, deren Verhalten im Jodidapparate bereits durch vorhergegangene Bestimmungen genügend erprobt ist.

⁶⁾ Es ist empfehlenswert, auch bei Jodidbestimmungen von Stoffen minder großen Schwefelgehaltes den Absorptionsapparat zu verwenden, da der Wäscher durch das ausgeschiedene Cadmium-

gesamte Schwefel (im Gegensatz zu der Vorreinigung mit Bariumacetat, bei welcher nur der störende Einfluß des Sulfatschwefels beseitigt wird) von der Cadmiumsulfatlösung zurückgehalten, und man erhält ganz hellgefärbte Silberniederschläge.

Eine weitere Vereinfachung des Verfahrens besteht auch darin, daß man, statt 0,5 ccm einer verdünnten Glycerinlösung zu verwenden, die ursprüngliche Substanz direkt in das Siedekölbohen einwägt und mit 1,5 ccm Jodwasserstoffsäure (D. 1,9) versetzt. Um stark hygroskopische Stoffe auf diese Art behandeln zu können, wird das Siedekölbohen während der Wägung mit einem zum Schliffe passenden Stöpsel und das Seitenrohr des Kölbohens mit einer Kappe versehen. Das Eintragen der Probe geschieht in diesem Falle mittels einer Tropfflasche mit eingeschlossener Pipette samt Kautschukhütchen. Für diese Art der Ausführung wird die Probe in einer Quantität zur Einwage herangezogen, die ungefähr 0,03–0,06 g Jodsilber liefert⁷⁾. Stark wasserhaltige Proben, die gleichzeitig so glycerinarm sind, daß zur Analyse eine Einwage von mehr als 0,5 g erforderlich ist, werden vor der Behandlung im Jodidapparate im Siedekölbohen (bei höchstens 100°) so lange vortrocknet, bis der Wassergehalt bei Verwendung von etwa 4 g Einwage auf etwa 12%, bei etwa 2 g Einwage auf etwa 25% und bei etwa 1 g Einwage auf etwa 50% gesunken ist.

Die Bestimmung selbst verläuft in genau derselben Weise wie im großen Jodidapparate, nur daß der Vorgang weit kürzere Zeit in Anspruch nimmt.

Eine genaue Angabe der Ausführungsdauer ist nicht möglich, da die Zeit für die Behandlung im Jodidapparate von verschiedenen Umständen (wie Stärke des Siedens und des Kohlendioxidstromes und vor allem von der Natur der zu untersuchenden Substanz⁸⁾) abhängig ist. Im allgemeinen jedoch ist eine Bestimmung, die einen normalen Verlauf nimmt, in etwa 50–60 Minuten beendet. Es ist aber jedenfalls anzuraten, sich durch Nachbestimmungen von der Beendigung der Operation zu überzeugen, besonders wenn das Verhalten der Probe im Jodidapparate noch unbekannter oder zweifelhafter Art ist.

Die weitere Behandlung des Silberniederschlags erfolgt in bekannter Weise, am besten nach der von Stritar angegebenen Vorschrift. Wenn nach erfolgtem Waschen des Niederschlags im Filterröhrchen mit Wasser noch ein Spülen mit Alkohol und hierauf mit Äther vorgenommen wird, ist für das Trocknen (im Trockenschranke bei 120–130°) nur eine Zeit von 15–20 Minuten notwendig, so daß die Gesamtdauer für die vollständige Durchführung einer Glycerinbestimmung nach dem Halbmikrojodidverfahren ungefähr $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden beträgt.

3. Reagenzien. Für die Halbmikromethode werden dieselben Reagenzien (Phosphor, Jodwasserstoffsäure und Silbernitratlösung) von gleicher Beschaffenheit⁹⁾ gebraucht und gelangen in derselben Konzentration wie bei Ausführung der Glycerinbestimmung im großen Apparate zur Anwendung. Es kommt nur noch die Cadmiumsulfatlösung hinzu, die 30–40% iger unter Zusatz weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure hergestellt wird¹⁰⁾.

4. Bedingungen und Behelfe zur Ausführung der Halbmikrojodidbestimmung. a) Zum Ausführen von Bestimmungen nach dem Halbmikrojodidverf. ist vor allem eine gute, analytische Wage notwendig, die auf 0,1 mg verlässlich empfindlich ist.

sulfid fortwährend beschmutzt wird und einer häufigen Reinigung bedarf, was jedoch jedesmal mit Verlusten an Phosphor verbunden ist.

⁷⁾ Zur Orientierung über die für die Einwage erforderlichen Mengen der Probesubstanz mögen folgende Angaben dienen: Bei einem Glyceringehalt unter 1% sind etwa 2–4 g Einwage, bei einem Glyceringehalt von etwa 1% sind etwa 1–2 g Einwage, bei einem Glyceringehalt von etwa 10% sind etwa 0,2 g Einwage; bei einem Glyceringehalt von etwa 50% sind etwa 0,04 g Einwage, und bei konzentrierten Glycerinen von etwa 80–100% sind etwa 0,02 g Einwage notwendig.

⁸⁾ So ist z. B. der Wassergehalt (oder die Konzentration) der Probesubstanz oder ein Gehalt an Zucker von Einfluß auf die Dauer der Jodidbestimmung. Auch scheint die Anwesenheit von Polyglycerinen, deren Umsetzung zu Isopropyljodid vermutlich nur langsam und allmählich erfolgt, verzögernd einzuwirken.

⁹⁾ Bei Verwendung von Cadmiumsulfat ist allenfalls auch schwefelhaltige Jodwasserstoffsäure derselben Konzentration zulässig.

¹⁰⁾ Bei Verwendung im Absorptionsapparate ist die Lösung in dieser Konzentration zu gebrauchen, zum Füllen des Wäschers kann sie derart verdünnt werden, daß eine etwa 10% ige Lösung entsteht.

Der Gewichtssatz der Wage muß kontrolliert und bei merklichen Abweichungen (mehr als 0,1—0,2 mg) eine Korrektionstabelle angelegt werden.

Der Nullpunkt muß von Zeit zu Zeit nachgeprüft, und die erforderliche Korrektur in Rechnung gezogen werden (was besonders dann zu geschehen hat, wenn die Wage auch für andere technische Analysen stark in Anspruch genommen wird).

d) Die zur Verwendung gelangenden Meßgefäße müssen auf ihre Richtigkeit geprüft und erforderlichenfalls selbst geeicht werden. Dies geschieht am besten durch absolute Eichung mit Hilfe der Wage und unter Zugrundelegung desselben Gewichtssatzes, welcher für die Ausführung der Jodidbestimmungen benutzt wird. Auf diese Weise ist es möglich, Meßgefäße verschiedensten Rauminhaltes je nach Zweckmäßigkeit beliebig zu gebrauchen. So wurden z. B. im hiesigen Laboratorium in den zahlreichen Fällen, in denen das Halbmikrojodidverfahren zur Anwendung gelangte, die zur Bestimmung erforderlichen 0,5 ccm einer Gesamtmenge von 10, 15, 25, 50 und 100 ccm entnommen und stets einwandfrei übereinstimmende Resultate erhalten.

Als einziges unbedingtes Erfordernis ist somit nur eine genau geeichte und sorgfältig überprüfte 0,5 ccm-Pipette notwendig, die vollständig fettfrei sein und daher von Zeit zu Zeit mit saurer Kaliumbichromat- oder Permanganatlösung gewaschen werden muß¹¹⁾. Im hiesigen Laboratorium werden Pipetten mit birnförmiger Erweiterung von 0,5 ccm Inhalt und solche zylindrischer Form von 1 ccm oder 0,5 ccm Inhalt (in 1/100 ccm geteilt) mit gleich gutem Erfolge verwendet.

c) Die Konzentration der glycerinhaltigen Lösungen, die zur Durchführung der Jodidbestimmung in den Apparat gelangen, muß innerhalb jener Grenzen gewählt werden, die einerseits durch die nur auf 0,1 mg empfindliche Wage und andererseits durch die für die Umsetzung zur Verfügung stehende Jodwasserstoffmenge gegeben sind. Es soll somit die Einwage der Probesubstanz derart bemessen werden, daß die Verdünnung auf ein bestimmtes Volumen eine durchschnittliche 2,5—5% ige Lösung ergibt, so daß bei Entnahme von 0,5 ccm zur Jodidbestimmung ungefähr 0,03—0,06 g Jodsilber zur Wägung gelangen.

Es wurden wohl auch glycerinärmere Lösungen (bis zu 0,5%) dem Halbmikrojodidverfahren unterworfen und dabei ganz günstige Resultate erzielt; doch ist im Interesse der Genauigkeit und Zuverlässigkeit des Verfahrens in der Regel von der Verwendung solcher verdünnter Lösungen abzuraten.

Bei direkter Einwage der ursprünglichen Substanz in das Siedekölbchen muß die Menge der Probe ebenfalls derart gewählt werden, daß etwa 0,03—0,06 g Jodsilber entstehen.

d) Alle Operationen können bei Anwendung des Halbmikrojodidverfahrens in gewohnter Art und Weise vorgenommen werden. Besondere Sorgfalt ist nur auf das Messen der 0,5 ccm-Probeflösung und auf das Wägen des Silberjodids zu verwenden.

5. Berechnung des Glycerins. Die Berechnung des Glycerins (in Prozenten ausgedrückt) erfolgt nach der Formel:

$$\text{Glyceringehalt} = \frac{a \times 0,3922 \times f \times 100}{E} \%$$

wobei a das Gewicht des Jodsilbers, f der Verdünnungsfaktor und E die Einwage bedeutet.

6. Beleganalysen. Durch die vielen bisher ausgeführten Bestimmungen nach dem Halbmikrojodidverfahren konnte einwandfrei festgestellt werden, daß die Resultate, die man auf diese Art erhält, vollständig mit den Untersuchungsergebnissen nach dem Makrojodidverfahren übereinstimmen. Die kleinen Abweichungen liegen stets innerhalb der Fehlergrenzen, die auch bei Ausführung der Jodidbestimmung im großen Apparate zulässig sind.

Als Beleganalysen mögen folgende Beispiele dienen:

1. Reine wässrige Glycerinlösung vom spez. Gew. 1,0212 (Lösung B).

¹¹⁾ Auch alle anderen für dieses Verfahren in Verwendung stehenden Meßgefäße, ebenso die Vorlagen, in denen sich der Silberniederschlag bildet, und die dazu gehörigen Einleitungsröhrchen sollen möglichst fettfrei erhalten bleiben. Bei letzteren erleichtert dies sehr das Auswaschen des Niederschlages, der sich in diesem Falle nicht hartnäckig an den Wandungen festsetzt. (Im übrigen sei hier bemerkt, daß am Einleitungsröhrchen anhaftende Beschläge leicht durch abwechselndes Spülen mit Wasser und Alkohol oder mit Hilfe eines kleinen Gummiwischers oder kleinen Bürstchens zu entfernen sind.)

Gewöhnliche Jodidbestimmung.

a) 20 ccm der Lösung B auf 100 ccm verdünnt und 5 ccm zur Jodidbestimmung verwendet.

Erhalten: 0,2291 g AgJ.
Ergibt: 8,80% Glycerin.

Halbmikrojodidbestimmung.

b) 20 ccm der Lösung B auf 100 ccm verdünnt und 0,5 ccm zur Jodidbestimmung verwendet.

Erhalten: 0,0226 g AgJ (korr.).
Ergibt: 8,68% Glycerin.

c) 5 ccm der Lösung B auf 15 ccm verdünnt und 0,5 ccm zur Jodidbestimmung verwendet.

Erhalten: 0,0387 g AgJ (0,0385 g korr.).
Ergibt: 8,92% Glycerin (8,87% korr.).

2. Technisches, Glycerin enthaltendes Rohprodukt (sulfathaltig).

A. Einwage: 8,0993 g,

mit Wasser verdünnt, in der Hitze mit Bariumacetatlösung behandelt und nach dem Erkalten auf 100 ccm aufgefüllt, geschüttelt und trocken filtriert.

a) 5 ccm des klaren Filtrats zur Jodidbestimmung verwendet.

Erhalten: 0,4669 g AgJ.
Ergibt: 45,22% Glycerin.

b) 0,5 ccm des Filtrats zur Halbmikrobestimmung verwendet.

Erhalten: 0,0466 g AgJ (korr.).
Ergibt: 45,13% Glycerin.

B. Einwage: 1,3375 g,

in einem 15 ccm-Kolben mit etwas Wasser verdünnt, in der Wärme mit Bariumacetatlösung bis zur vollständigen Ausfällung des Sulfats behandelt, nach dem Erkalten auf 15 ccm aufgefüllt, geschüttelt und durch ein trockenes Filter filtriert.

c) 0,5 ccm des klaren Filtrats zur Halbmikrobestimmung verwendet.

Erhalten: 0,0517 g AgJ (0,0515 g korr.).
Ergibt: 45,48% Glycerin (45,30% korr.).

7. Zusammenfassung. Im folgenden seien die wichtigsten Anhaltspunkte zur Ausführung von Glycerinbestimmungen nach dem Halbmikrojodidverfahren kurz zusammengestellt.

I. Glycerinbestimmung bei Abwesenheit störender Stoffe.

a) In Lösungen, die einen Glyceringehalt von ungefähr 2—5% besitzen:

Man verwendet 0,5 ccm der unveränderten Lösung und unterwirft sie mit 1,5 ccm Jodwasserstoffsäure der Dichte 1,9 dem Jodidverfahren.

b) In Lösungen unter 2% Glyceringehalt:

Man bringt die Lösung durch Eindampfen auf die gewünschte Konzentration (2,5—5%), was zweckmäßig und rasch im Siedekölbchen selbst vorgenommen werden kann (indem man eine entsprechend größere Menge in das Kölbchen bringt, so daß durch Eindampfen der Flüssigkeit auf ca. 0,5 ccm der gewünschte Konzentrationsgrad erreicht wird).

c) In Flüssigkeiten von mehr als 5% Glyceringehalt oder in festen glycerinhaltigen Körpern:

1. Durch Verdünnung einer entsprechenden Menge der Probe auf ein bestimmtes Volumen bzw. Lösen einer gewogenen Quantität des festen Stoffes in einem gemessenen Volumen Wasser, so daß eine Flüssigkeit von etwa 2,5—5% Glyceringehalt entsteht, wovon 0,5 ccm zur Jodidbestimmung heranzuziehen sind.

2. Durch direktes Einwiegen der flüssigen oder festen Probe¹²⁾ (in das Siedekölbchen) in einer Quantität, die aus den Angaben auf Seite 235 ersichtlich ist, und deren Behandlung mit 1,5 ccm Jodwasserstoffsäure (D. 1,9) im Jodidapparate. Über die Verwendungsmöglichkeit von Jodwasserstoffsäure der Dichte 1,7 bei wasserärmeren, glycerinhaltigen Körpern sind noch Versuche im Gange.

In allen unter I. angegebenen Fällen ist die Benutzung von Cadmiumsulfat nicht notwendig, jedoch keineswegs störend.

¹²⁾ Diese Art wurde z. B. für Glycerinbestimmung in Seifen wiederholt mit Erfolg angewendet.

II. Glycerinbestimmung bei Anwesenheit schwefelhaltiger Stoffe.

a) Mit Vorreinigung.

1. Ohne Berücksichtigung des Bariumsulfatvolumens.

Ist der Schwefel nur in Form von Sulfat zugegen, kann in der bisher üblichen Weise vorgegangen und durch Behandeln der Probe mit Bariumacetat das Sulfat ausgefällt werden. Hierbei wird das Volumen des gebildeten Bariumsulfats vernachlässigt, was bei schwefelärmeren Substanzen keinen nennenswerten Fehler verursacht. Will man hingegen bei schwefelreicheren Körpern auch diesen Fehler vermeiden, so kann man — vorausgesetzt, daß man eine große Anzahl von Glycerinbestimmungen in Stoffen annähernd gleichen Sulfatgehalt auszuführen hat — die Analyse

2. mit Berücksichtigung des Bariumsulfatvolumens durchführen, d. h. den Rauminhalt des Bariumsulfatniederschlags bei Verwendung einer bestimmten Einwage der Probe ein für allemal feststellen und bei der Berechnung des Glycerins in Abzug bringen¹³⁾.

Im übrigen wird die vom Bariumsulfatniederschlag abgeessene oder trocken filtrierte) Lösung genau nach Punkt I behandelt.

b) Ohne Vorreinigung.

Viel einfacher und rascher ausführbar ist die Durchführung der Jodidbestimmung in schwefelhaltigen Substanzen bei Gegenwart von Cadmiumsulfat ohne vorhergehende Behandlung mit Bariumacetat, wobei auch kein Fehler durch Volumvernachlässigung begangen wird.

Auch in diesem Falle wird nach den im Punkte I ausgeführten Angaben verfahren, bloß mit dem Unterschiede, daß die Anwesenheit von Cadmiumsulfat — bei geringen Schwefelmengen im Wäscher, bei schwefelreicheren Stoffen im Absorptionsapparate — eine unbedingte Notwendigkeit ist.

Zur Ergänzung seien folgende Beleganalysen angeführt, die gleichzeitig die Richtigkeit dieses Arbeitsverfahrens erweisen sollen:

Verwendet wurde eine ungefähr 14% Natriumsulfat enthaltende Substanz vom spez. Gew. 1,2337 (Probe S).

1. Zur Glycerinbestimmung wurden 20 ccm der Probe S herangezogen, mit Bariumacetatlösung behufs Ausfällung des Sulfats behandelt und ohne Rücksicht auf den entstandenen Niederschlag auf 100 ccm gebracht. Die Jodidbestimmung wurde mit 0,5 ccm der klaren Lösung vorgenommen.

a) Erhalten: 0,0448 g AgJ (korr.).

Ergibt: 14,24% Glycerin. Resultat 1a (ohne Berücksichtigung des BaSO₄-Vol.).

b) Das Resultat 1a mit Anbringung einer Korrektur, durch die das Bariumsulfatvolumen in Rechnung gezogen wird, zeigt nachstehende Änderung:

Nach der Formel $x = R - G + a + b + K$ wurde ermittelt, daß bei Gegenwart von 3 g Natriumsulfat durch Behandlung mit Bariumacetat ein Bariumsulfatniederschlag vom Volumen 2,8 ccm entsteht, was bei Verwendung von 20 ccm der Substanz S ungefähr zutrifft. Somit hat man bei Verdünnung auf 100 ccm nur ein Flüssigkeitsvolumen von 97,2 ccm; daher ist bei Entnahme von 0,5 ccm der Lösung zur Jodidbestimmung für die Berechnung des Glycerins statt des Verdünnungsfaktors 200 der korrigierte Wert 194,4 zu setzen (oder vom Glyceringehalte 14,24 sind 2,8% dieses Wertes in Abzug zu bringen), woraus sich ein wirklicher Glyceringehalt von 13,84% ergibt. Resultat 1b (mit Berücksichtigung des BaSO₄-Vol. durch Anbringung einer Korrektur)

2. Zur Glycerinbestimmung wurden wieder 20 ccm der Probe S verwendet, mit Bariumacetat behandelt, jedoch von Bariumsulfatniederschlag filtrierte; der Niederschlag wurde am Filter sorgfältig ausgewaschen und Filtrat samt Waschwasser bis auf etwa 80 ccm eingeeengt, hierauf in einem Meßkolben auf 100 ccm gebracht. 0,5 ccm dieser Lösung wurden zur Jodidbestimmung herangezogen.

Erhalten: 0,0435 g AgJ (korr.).

Ergibt: 13,83% Glycerin. Resultat 2 (ohne Vernachlässigung des BaSO₄-Vol.).

¹³⁾ Das Volumen des Bariumsulfatniederschlags bestimmt man, indem man in einen gewogenen Meßkolben vom Gewichte K und

3. Glycerinbestimmung ohne Vorbehandlung mit Bariumacetat: Zu diesem Zwecke wurden wieder 20 ccm der Probe S in einen Meßkolben gebracht und ohne Fällung mit Bariumacetat auf 100 ccm verdünnt. Davon wurden 0,5 ccm zur Jodidbestimmung entnommen, die bei Gegenwart von Cadmiumsulfat im Absorptionsapparate durchgeführt wurde.

Erhalten: 0,0434 g AgJ (korr.).

Ergibt: 13,80% Glycerin. Resultat 3 (ohne Vorbehandlung und ohne Volumvernachlässigung).

4. Glycerinbestimmung durch direkte Einwage der ursprünglichen Probe S in das Siedekölchen.

Einwage: 0,2097 g (0,17 ccm³), mit 1,5 ccm Jodwasserstoffsäure (D. 1,9) dem Jodidverfahren bei Gegenwart von Cadmiumsulfat im Absorptionsgefäße unterworfen.

Erhalten: 0,0738 g AgJ (korr.).

Ergibt: 13,80% Glycerin. Resultat 4 (ohne Vorbehandlung durch direkte Einwage).

III. Glycerinbestimmung bei Anwesenheit von Chloriden.

Die Anwesenheit geringer Mengen von Chloriden ist ohne merklichen Einfluß auf die mittels des Jodidverfahrens erhaltenen Glycerinwerte. Sind größere Mengen Chlor zugegen, so wird ein Mindergehalt von wenigen Zehntel Prozenten erhalten, ein Fehler, der bei technischen Analysen im allgemeinen vernachlässigt werden kann, umsomehr als die von Fanto angegebene Vorbehandlung¹⁴⁾ behufs Vermeidung dieses Fehlers umständlich und sehr zeitraubend ist.

Somit erscheint es zweckmäßig, bei Anwesenheit von Chlor

1. die Bestimmung ohne Berücksichtigung des Chlors vorzunehmen und in derselben Weise, wie im Punkte I oder IIb¹⁵⁾ angegeben ist, auszuführen, oder

2. das Chlorid mittels Silbersulfat oder Silberacetat zu fällen, das Volumen des gebildeten Silberchlorids zu vernachlässigen bzw. — bei Ausführung vieler Analysen in Stoffen annähernd gleichen Chlorgehaltes — eine Korrektur anzubringen, wodurch das Volumen des Silberchlorids (analog dem Bariumsulfatvolumen) in Abzug gebracht werden kann.

Im übrigen sind Versuche zwecks Vereinfachung der Behandlung chlorhaltiger Substanzen (direkte Bestimmung im Jodidapparate ohne Vorbehandlung unter gleichzeitiger Vermeidung von Fehlern durch Volumvernachlässigung) im Gange und derzeit noch nicht abgeschlossen.

IV.] Glycerinbestimmung bei Anwesenheit flüchtiger störender Stoffe.

Bei Anwesenheit von flüchtigen Alkoholen u. dgl. kann man die Vorbehandlung derart vereinfachen, daß man eine entsprechende Menge der Probe (0,5 ccm) in das Siedekölchen bringt, mit 1 ccm Wasser versetzt, durch Verdampfen der Flüssigkeit das ursprüngliche Volumen (0,5 ccm) wieder herstellt und hierauf die Jodidbestimmung durchführt.

Das Halbmikrojodidverfahren vereinigt alle Vorzüge der Methode nach Zeisel-Fanto, ohne deren Nachteile — die eingangs erwähnt wurden — zu besitzen. Die Kosten einer Bestimmung sind auf ungefähr den zehnten Teil und die Ausführungszeit (ohne die Vorreinigung nach Zeisel-Fanto in Rechnung zu ziehen) auf etwa die Hälfte vermindert.

Rauminhalte R eine gewogene Menge chemisch reines Bariumchlorid (a Gramm) bringt und die zur Fällung notwendige Menge Natriumsulfat (b Gramm) hinzufügt, bis zur Marke mit destilliertem Wasser auffüllt und das Gesamtgewicht G feststellt. Das Volumen des aus a Gramm Bariumchlorid entstandenen Bariumsulfatniederschlags x berechnet man nach folgender Gleichung: $x = R - G + a + b + K$ ccm.

¹⁴⁾ Füllen mit Silbersulfat, hierauf mit Bariumacetat, Filtrieren und quantitatives Auswaschen des Niederschlags, Einengen des mit dem Waschwasser vereinten Filtrates usw. (Angew. Chem. 16, 413 [1903].)

¹⁵⁾ Nach Punkt I, wenn kein Schwefel anwesend ist, nach IIb, wenn neben Chlor auch Schwefel vorhanden ist.

Aus nachfolgender Zusammenstellung ist der Preisunterschied der Materialien deutlich zu entnehmen:

	Jodidverfahren	Halbmikrojodidverfahren
Preise der Materialien in Friedenszeiten	15ccm HJ (D. 1.9) 1,80 K. 2 g AgNO ₃ . . . 0,18 „ 45 ccm Alkohol . 0,16 „ 2,14 K.	1,5 ccm HJ (D. 1.9) 0,18 K. 0,5 g AgNO ₃ . . . 0,02 „ 4,5 ccm Alkohol . 0,02 „ 0,22 K.
Jetzige Preise	15ccm HJ (D. 1.9) 2,70 K. 2 g AgNO ₃ . . . 0,60 „ 45 ccm Alkohol . 0,35 „ 3,65 K.	1,5 ccm HJ (D. 1.9) 0,27 K. 0,2 g AgNO ₃ . . . 0,05 „ 4,5 ccm Alkohol . 0,04 „ 0,37 K.

Diese Kosten beziehen sich überdies nur auf die Chemikalien, ohne dabei die Zeit und die Arbeitskraft zu berücksichtigen.

Eine weitere Ausnutzung der Zeit besteht auch darin, daß man eine Anzahl von Bestimmungen gleichzeitig nebeneinander — bei Verwendung mehrerer Apparate, die in Form einer Batterie geschaltet sein können, so daß die Kohlensäure einer einzigen Stahlflasche entnommen wird — und ohne Unterbrechung hintereinander — bei Auswechslung von Siedekölbchen und Vorstoß samt Vorlagen an je einem Apparate — ausführen kann. Bei dieser Arbeitsweise eignet sich das Jodidverf. auch für den Massenbetrieb, indem bei gleichzeitiger Verwendung von 3 Jodidapparaten, täglich — bei achtstündiger Arbeitszeit — ungefähr 9 Glycerinbestimmungen vollständig durchgeführt werden können. [A. 74.]

Verfahren zur kostenlosen direkten Gewinnung chemisch reiner Salpetersäure in Verbindung mit der Valentiner-Methode zur Darstellung roher Salpetersäure.

Von Dr. JOHANNES THEDE, Engis (Belgien).

(Eingeg. 28./8.1917.)

F¹ Unter chemisch reiner Salpetersäure wird eine Säure verstanden, deren Trockenrückstand nicht mehr als 0,0015% beträgt, und die frei von Chlor-, Jod-, Untersalpeter- und Schwefelsäure ist. Eine so beschaffene Säure entspricht auch den von der Pharmakopöe gestellten Bedingungen.

Im allgemeinen wurde die Rektifikation der rohen Salpetersäure bisher durch nochmalige Destillation in Glas- oder Bleigefäßen bewirkt. Nach dem D. R. P. 155 006 z. B. fließt die zu reinigende Salpetersäure auf Kieselsteine oder dgl., die in einem von außen geheizten Destillierkessel eingefüllt sind. Die Säure soll verdampfen, bevor sie die Gefäßwände berührt, und dann in beliebiger Weise kondensiert werden. Die nicht flüchtigen Verunreinigungen, wie Eisenverbindungen, Kieselsäure, Bisulfat, sollen in dem Kessel zurückbleiben. Die bekannte Methode von Pützer arbeitet mit Bleigefäßen, die sich in einem durch ein Kohlenfeuer beheizten Chlorcalciumbad befinden. Die bei 120 bis 130° überdestillierende Säure wird in Liebigkühlern kondensiert. Durch Einblasen von Luft muß das Destillat von der reichlich auftretenden Untersalpetersäure befreit werden. Trotzdem dieses Verfahren als eine Verbesserung der früher üblichen Reinigungsmethoden angesehen wird, ist es noch recht umständlich und erfordert erhebliche Unkosten. Diese belaufen sich auf rund 10,00 M für 100 kg fertiger Säure 36 er, wie an einem Beispiel gezeigt werden soll. Die Jahresproduktion der chemischen Fabrik Friedrich Curtius in Duisburg a. Rh. an chemisch reiner Salpetersäure von 36° Bé betrug im Jahre 1910 97 049 kg. Für ihre Herstellung waren folgende Ausgaben erforderlich:

1. Konzentrationskosten für die Überführung der Ausgangssäure = 102 871 kg 36 er in 48 er Säure . . = 3303,44 M
2. Säureverlust: 5822 kg 36 er Säure 18,5 . . . = 1077,07 „
3. Kohlen: 43 710 kg × 1,2 = 524,52 „
4. Fabrikationslöhne = 1548,96 „
5. Reparaturlöhne = 367,47 „
6. Reparaturmaterialien, wie Asbest, Schrauben, Flanschen, Muttern, Gummitteile, Glaswaren, Tonwaren usw. = 1226,23 „
7. Salzsäure, Kalk = 202,35 „

Zus.: 8250,04 M

Übertrag: 8250,04 M

8. Destilliertes Wasser, etwa 40 000 kg = 96,00 „
 9. Aufsicht, Luftpumpen, Verschiedenes = 500,00 „
 10. Zinsen, und Amortisation des Anlagekapitals von 4000 M = 800,00 „
- Zus.: = 9646,04 M

also für 100 kg chemisch reiner Säure 9,94 M.

Dagegen wird nach dem Verfahren, das von dem Verfasser dieses Aufsatzes unter der wertvollen Beihilfe des verstorbenen Fabrikbesitzers Richard Curtius, und des Fabrikmeisters Jakob Fox, beide in Duisburg a. Rh., ausgearbeitet wurde, die chemisch reine Säure völlig kostenlos gewonnen. Die Methode, die vornehmlich auf Anwendung der fraktionierten Destillation beruht, scheidet aus der nach dem Valentinerverfahren erhaltenen Rohsäure einen gewissen Teil direkt als chemisch reine Säure aus. Die Ausbeute kann bis zu 20% der Gesamtsäure betragen. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß die ersten und letzten Fraktionen der Rohsäure das meiste Chlor enthalten, das sind im allgemeinen die über 44° Bé. und die unter 40° Bé. Der genaue Punkt, wo die überdestillierende Säure chlorfrei ist, und der Augenblick, wo sie wieder anfängt, chlorhaltig zu werden, müssen bei jeder Destillation durch fortlaufende qualitative Analysen festgelegt werden. Die chlorfreie Säure, also im allgemeinen die zwischen 44—40° Bé, wird gesondert aufgefangen; sie erweist sich als chemisch rein. Sollte es vorkommen, daß sich in der genannten Fraktion Spuren von Chlor finden, so hat man nur nötig, diese etwa eine Stunde lang mit filtrierter Luft zu blasen. Die Temperatur der Säure beträgt dabei am besten gegen 50°. An einem besonderen Beispiel soll gezeigt werden, wie dieses Verfahren, und zwar mit bestem Erfolg, in der Praxis zur Ausübung gekommen ist. Es ist hierbei noch eine Reihe von Bedingungen einzuhalten, um in jedem Fall das gewünschte Resultat zu erreichen. Es hat sich gezeigt, daß, je größer die angewandte Destillationsblase ist, um so sicherer chemisch reine Säure erhalten wird. Der Unterteil der Retorte hatte einen Inhalt von 18 cbm und war zur Aufnahme einer Charge von 8000 kg Salpeter geeignet. Zur Verwendung kamen raffinierter Salpeter, der bis 0,6% NaCl enthielt, und 60 er rohe Gloversäure mit einem Gehalt bis zu 0,4% As, außer anderen Verunreinigungen. Vor allem ist es wichtig, die Destillation so gleichmäßig wie möglich zu leiten. Aus diesem Grunde erfolgte die Beheizung der Retorte mittels einer Muffelfeuerung, so daß eine direkte Berührung zwischen dem Retortenboden und der Flamme nicht stattfinden konnte. Die Temperatur der überdestillierenden Säure wurde möglichst niedrig gehalten; sie sollte 160°, gemessen beim Austritt aus der Retorte, nicht übersteigen. Als bestes Vakuum wurde das zwischen 300—400 mm Quecksilbersäule ermittelt. Die zur Verwendung gelangenden Kondensationsgefäße und Kühlschlangen bestanden aus gebranntem Steinzeug, die teils von den Deutschen Ton- und Steinzeugwerken in Charlottenburg, teils von den Schamottewerken in Euskirchen geliefert waren. Ein Unterschied bezüglich ihres Widerstandes gegen Salpetersäure wurde nicht festgestellt. Bevor sie für diese Gewinnung chemisch reiner Salpetersäure benutzt wurden, dienten sie für die Kühlung und Kondensation von roher Salpetersäure, die aus mindestens 80—100 Operationen zu 8000 kg Salpeter resultierte. Was also etwa von diesen Schlangen und Gefäßen löslich war, hatte die Salpetersäure herausgelöst. Man hatte es nun mit Behältern zu tun, die in technischem Sinne als völlig unempfindlich gegen Salpetersäure zu betrachten waren. Ob die Verwendung derartig ausgelaugter Gefäße für das Gelingen des Verfahrens eine Notwendigkeit ist, vermag nicht gesagt zu werden. Jedenfalls wurde festgestellt, daß neue Tontöpfe verhältnismäßig stark von Salpetersäure angegriffen werden.

Wie oben ausgeführt, betragen die Kosten für die Überführung der rohen Salpetersäure in chemisch reine Säure nach dem Verfahren von Pützer rund 10,00 M. Andere bisher übliche Methoden werden nicht billiger arbeiten. Der materielle Nutzen, den die geschilderte Neuerung abwirft, liegt darum klar auf der Hand und dürfte vor allem diejenigen Firmen zu einem Versuche veranlassen, die eine Salpetersäureanlage nach dem Valentinerschen System besitzen. Damit soll nicht gesagt sein, daß nicht auch andere Fabriken, die nach Guttman, Übel usw. die Salpetersäure gewinnen, unter zweckmäßiger Abänderung des Verfahrens Erfolg mit der direkten Herstellung chemisch reiner Salpetersäure haben sollten. Hierzu möchte der vorstehende Aufsatz die Anregung gegeben haben. Ob allerdings der Luftsalpeter für die Zukunft nicht andere Wege für die Gewinnung chemisch reiner Salpetersäure weisen wird, mag dahingestellt bleiben. [A. 81.]