

Die Kurve des 95,7%igen Alkohols weist bei 13 bis 15 Vol. % Benzol und bei 55–64% Benzol ganz eigenartige Abweichungen auf, ebenso der 96,4%ige Alkohol bei 13% bis 14% Benzol. Ich habe diese merkwürdige Erscheinung, die jedenfalls mit der Bildung von sogenannten ausgezeichneten Lösungen zusammenhängt, nicht weiter verfolgt. Sie wurde bei den anderen Prozentgehalten nicht beobachtet, und beeinträchtigte deshalb die Bestimmungsmethode nicht. In der beschriebenen Weise wurden die Entmischungstemperaturen bei den verschiedensten Wasser- und Benzolgehalten bestimmt und in das Koordinatensystem eingetragen. Der geometrische Ort dieser Entmischungstemperaturen stellt sich als eine Schar von Linien dar, mit deren Hilfe nun bestimmt werden kann, wie hochprozentig der Alkohol in einem beliebigen Spritbenzolgemenge ist. Zu diesem Zweck muß vorher der Benzolgehalt des Gemenges bestimmt werden. Das geschieht am besten durch Ausschütteln mit kaltem (12° C) Wasser, da Benzol in stark verdünntem Sprit nicht merklich löslich ist. Dazu verwendet man zweckmäßiger Weise eine 100 ccm Bürette, deren Glashahn gerade (ohne Bogen) angesetzt ist, und deren offenes Ende 2½ cm über dem Nullstrich abgesprengt ist, damit das im toten Ende event. anhaftende Benzol die Genauigkeit der Messung nicht beeinträchtigt. Die Bestimmung wird folgendermaßen ausgeführt: Man füllt einige ccm kaltes Wasser in die Bürette und pipettiert dann 10 ccm des zu bestimmenden Benzolspritgemenges hinein. Darauf wird mit kaltem Wasser auf Null aufgefüllt, die Bürette durch einen Gummistopfen verschlossen und durch mehrfaches Umdrehen (5 mal) das Benzolspritgemenge ausgewaschen. Sind weniger als 10% Benzol vorhanden, so genügt das Auffüllen des Wassers, welches die sehr kleinen Bläschen, die einzeln aufperlen, auswäscht. Wenn (bei schlecht gereinigter Bürette) einzelne Benzolbläschen an den Wandungen hängen bleiben sollten, so läßt man durch vorsichtiges Hineinblasen durch den Hahn ein paar Luftbläschen aufsteigen, welche das hängengebliebene Benzol mit sich fortreißen. Hat das Benzol sich oben abgesetzt, so liest man die seitlichen, oberen Ränder des Meniskus ab, indem man einen dünnen, weißen Karton mit geradem Rand eng

um das Rohr legt. Es wurde festgestellt, daß die Genauigkeit dieser Bestimmung ± 1 Vol. % Benzol beträgt. Sind nur etwa 2% Benzol vorhanden, so muß Eiswasser zum Auswaschen genommen werden. Wenn der Feinsprit vergällt war, z. B. mit Toluol, so geht die Vergällung mit in das Benzol. Die gefundenen Benzolwerte sind in diesem Falle um 2% zu hoch.

Hat man den Benzolgehalt des zu analysierenden Gemisches bestimmt, so folgt nun die Bestimmung des Entmischungspunktes. Zu dem Zweck versetzt man genau 2 ccm des Gemisches mit 2 ccm Petroleum (aus einer Bürette). Der Entmischungspunkt wird durch langsame Abkühlung mit einem in Zehntelgrade eingeteilten Thermometer bestimmt. Wenn das Gemenge bereits bei Zimmertemperatur entmischt ist, so wird es in einem Wasserbade (Erlenmeyerkölbchen), welches sehr langsam angeheizt wird, bis zur Lösung erwärmt. Dann läßt man in dem Bade unter Umrühren mit dem Thermometer sehr langsam erkalten. Die Entmischung tritt mit einem Schlage ein, so daß die Ablesung ohne große Übung auf $\frac{1}{10}^{\circ}$ genau erfolgen kann.

Oft genügt auch Erwärmen mit der Hand, um Lösung herbeizuführen. Bei höherprozentigen Alkoholen mit viel Benzol muß man Kältemischungen anwenden, um Entmischung herbeizuführen.

Man sucht dann auf der Tabelle den Alkohol heraus, der zu dem bestimmten Benzolgehalt den gefundenen Entmischungspunkt aufweist. Dadurch ist also der Prozentgehalt des mit Benzol gemischten Alkohols bestimmt. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Genauigkeit dieser Bestimmung $\pm 0,05\%$ Wassergehalt beträgt. Das angewandte Petroleum hatte D_{45}^{20} 0,808. Die Siedezahlen waren:

1	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90 ccm
195	203	205	220	225	229	236,5	243	253	259	270° C.

Diese Bestimmungsmethode gestattet eine schnelle und genaue Überwachung der Destillationskolonnen und hat sich seit längerer Zeit im praktischen Betriebe durchaus bewährt. Trotzdem wäre es wohl angebracht, statt des mit der Zeit veränderlichen und nicht einheitlichen Petroleums einen chemisch eindeutigen Körper anzuwenden.

[A. 361.]

Zur Bestimmung der Acetylzahl.

Von Prof. Dr. FRITZ CRONER, Berlin-Schöneberg.

(Eingeg. 19. Juni 1927.)

In dieser Zeitschrift, Jahrgang 1925, H. 43, veröffentlicht die „Deutsche Kommission zur Schaffung einheitlicher Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie“ die von ihr erprobten Untersuchungswege.

Es sei mir gestattet, auf eine Ungenauigkeit bei der Vorschrift für die Bestimmung der Acetylzahl (S. 964) hinzuweisen.

Die Destillation der mit Schwefelsäure freigemachten Essigsäure trägt nämlich, wenn sie nach der Vorschrift ausgeführt wird, eine Fehlerquelle in sich. Wiederholt ist es mir bei dieser Operation begegnet, daß mehr oder weniger große Mengen Schwefelsäure mechanisch mitgerissen wurden, was natürlich ganz falsche Resultate ergab.

Ich hatte in der Weise gearbeitet, daß ich die Verseifung, das Verjagen des Alkohols und die Wasserdampfdestillation der Essigsäure nach Ansäuern mit Schwefelsäure in demselben gewöhnlichen Steh- oder

Rundkolben von etwa 400 ccm Inhalt vornahm, wie sich dies zwangsläufig aus der Vorschrift ergibt. Die Destillation läßt sich aber nur fehlerfrei durchführen, wenn man langhalsige Kolben, die allgemein für die Stickstoffbestimmung benutzten Kjeldahl-Kolben, verwendet, und sie durch einen Kjeldahl-Aufsatz mit dem Kühler verbindet. Erst nach Anwendung dieser Vorsichtsmaßnahme, die sich im Vorversuch als brauchbar erwiesen hatte, erhielt ich einwandfreie Werte für die Acetylzahl. Meine Bemühungen, die durch mitgerissene Schwefelsäure verunglückten Destillationen durch gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure zu retten, hatten keinen einwandfreien Erfolg.

Der 4. und 5. Absatz der Vorschrift für die Bestimmung der Acetylzahl müßte also folgendermaßen lauten:

„Etwa 2 g des Acetylproduktes (auf Zentigramm gewogen) werden in etwa 5 ccm neutralisiertem Alkohol gelöst und in der Kälte mit alkoholischer $\frac{1}{2}$ -n-Kalilauge

titriert. (Acetylsäurezahl, d. h. die zur Absättigung der freien acetylierten Säuren erforderliche Anzahl Milligramm Kaliumhydroxyd.) Dann wird mit etwa 25 ccm ungefähr $\frac{1}{2}$ -n-alkoholischer Kalilauge eine halbe Stunde auf siedendem Wasserbad verseift, der Alkohol vertrieben, der Rückstand unter Zuhilfenahme von Wasser quantitativ in einen langhalsigen Kolben (Kjeldahl-

Kolben) übergeführt und die Fettsäure mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt.

Nach Aufsetzen einer Kjeldahl-Kugel wird die abgeschiedene Essigsäure mit Wasserdampf in einen mit neutralisiertem Alkohol gewaschenen Erlenmeyer-Kolben (1 l) überdestilliert und im Destillat (600/700 ccm) mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge titriert (Phenolphthalein).“ [A. 82.]

Sicherste colorimetrische Messung kleinster Mengen in Öl gelösten Phosphors.

Von C. STICH, Leipzig.

(Eingeg. 20. Juni 1927.)

Schnell, sicher, empfindlich, das sind die Anforderungen, die an eine praktisch brauchbare Analysenvorschrift gestellt werden müssen. Die nachstehend beschriebene Methode zum Nachweis und zur Bestimmung kleinster Mengen von elementarem Phosphor in öligen Lösungen entspricht diesen Anforderungen: Eine schnell ausführbare Reaktion, die kleinste Mengen mit Sicherheit erkennen und colorimetrisch bestimmen läßt. Eine große Zahl von Analysen, die in unserem Laboratorium ausgeführt wurden, bestätigen die Zuverlässigkeit.

Als Reagens dient eine gesättigte Lösung von Silbernitrat in Aceton, als Lösungsmittel ein Gemisch von Alkohol, Äther und Aceton im Verhältnis 40 Äther : 20 Alkohol abs. : 5 Aceton (ccm). Die Silbernitrat-Aceton-Lösung erzeugt in dem zu untersuchenden Öle, das bei Ausführung der Bestimmung mit der zehnfachen Menge Lösungsmittel zu verdünnen ist, allmählich eine braune Färbung, sofern der Phosphorgehalt des Öles nicht zu groß ist.

Die Vergleichslösung stellt man sich auf folgende Weise dar: ca. 0,05 g farbloser Phosphor werden genau gewogen und in Mandelöl oder anderem fetten Öl zu einer 0,1%igen Lösung gelöst. Zweckmäßig erwärmt man im Wasserbad (Dahlener Dampftopf), bis der Phosphor geschmolzen ist, und schüttelt bis zum Erkalten. Das Mandelöl ist vorher mit einem Antikatalysator zu versetzen (2% Äther, 1% Terpen usw.). Von der auf diese Weise erhaltenen Lösung werden 10 g wieder mit 90 g fettem Öl versetzt und kräftig durchgeschüttelt. 1 g dieser so erhaltenen Lösung entspricht nach der Herstellung 0,1 mg elementarem Phosphor.

Angewandt wurden bei unseren Versuchen:

						Standard-Lösung
0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0 g	entsprechend
0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1 mg	P.

Nach Auffüllen mit dem Lösungsmittel auf 10 ccm wurde jede Probe mit je 10 Tropfen Silbernitrat in Acetonlösung versetzt. Je nach der Menge des Phosphors stellte sich mehr oder weniger rasch eine Braunfärbung ein. Nach zirka 10 Minuten war die Färbung konstant geworden. Der Unterschied in der Farbintensität zwischen den einzelnen Proben fällt sofort in die Augen. Für die Projektion ist die Verwendung von kleinen, vollständig gefüllten und mit Glasstopfen verschlossenen Cuvetten zu empfehlen, die mit steigendem P-Gehalt nebeneinander aufzustellen sind.

Kontrollanalysen bestätigten nach jeder Richtung das Ausgeführte. Für colorimetrische Bestimmungen ist natürlich darauf zu achten, daß möglichst gleiche Gefäße für die Bestimmungen benutzt werden. Schon die Durchsicht von der Seite her läßt recht genaue Angaben über Phosphorgehalt machen; wird die Verdünnung zu groß, so prüft man die Farbintensität bei Durchsicht von oben.

Die Lösungen sind in Reagensgläsern, mit Gummi-stopfen verschlossen, lange Zeit stabil. Geringe Spuren Wasser scheinen die Ausflockung sehr zu begünstigen; bei Bereitung aller Lösungen ist deshalb auf peinlichste Trockenheit zu achten. Ein Zusatz von $\frac{1}{2}$ bis 1 ccm Schwefelkohlenstoff wirkt bei manchen Ölen verzögernd auf die Ausflockung, doch kann hierüber nichts allgemein Gültiges gesagt werden. [A. 83.]

Berichtigung.

Vorsicht bei der Herstellung von Bleibromat.

Ztschr. angew. Chem. 40, 841 [1927].

Die Angabe, daß die Arbeit von Günzel und Marcus: „Über bromsaures Blei und das Diacetatodiplumbo-bromat“ (Ztschr. angew. Chem. 38, 929 f. [1925]), im Register des Chemischen Zentralblattes nur unter „Diacetatodiplumbo-bromat“ aufgeführt ist, entspricht nicht den Tatsachen. Ich

hatte diese Bemerkung der Mitteilung einer amtlichen autoritativen Stelle entnommen, die ihre Angabe erst berichtigte, als meine Notiz bereits im Druck war. Wie ich mich inzwischen selbst überzeugt habe, ist die Arbeit von G. u. M. unter „Bleibromat“ und unter „Bromsäure Pb-Salz“ registriert. Es entfallen dadurch selbstverständlich die an die vermeintlich unvollständige Registrierung geknüpften Schlußfolgerungen.

Victor.

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

I. Wärme- und Kraftwirtschaft.

1. Kohle, Torf, Holz.

Philippe Wolf, Nogent-sur-Marne, Seine (Frankr.). **Setzmaschine für Kohlen.** Von anderen bekannten Setzmaschinen, bei welchen die Regelung des Austrags selbsttätig erfolgt, unterscheidet sich der Erfindungsgegenstand dadurch, daß die Antriebs- und Regelvorrichtungen nicht in das Wasser und das abzuführende Gut eintauchen, so daß solche mechanischen Einrichtungen, welche leicht beschädigt werden können, vermieden werden. Alle mechanischen Teile befinden sich in der Luft unter den besten Arbeitsbedingungen und ohne Gefahr einer Beschädigung. Die Austragung des leichtesten und des schwersten Gutes an der Austragabteilung für die schwersten

Produkte erfolgt gleichzeitig. Anspr. und Zeichn. (D. R. P. 446 992, Kl. 1 a, Gr. 3, vom 4. 11. 1922, ausg. 16. 7. 1927.) *on.*

Bamag-Meguïn A.-G., Berlin, und Karl Bonner, Butzbach (Hessen). **Stromsetzanlage für Kohlen,** bestehend in einer einen Schwemmstrom mit dem Waschgut führenden Schwemmrinne zur schichtenweisen Übereinanderordnung des Gutes nach der Gleichfälligkeit mit in den Boden der Rinne eingeschalteten Kammern mit aufsteigendem Flüssigkeitsstrom, in die die Bestandteile der jeweils zu unterst liegenden schwersten Schicht über in den Kammern angeordnete Siebe hinweggehend entgegen der Wirkung des aufsteigenden Stromes ausfallen, dad. gek., daß sich an das Ablaufende des oder der Siebe ein um die dem Siebe zu liegende Kante schwenkbar