

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 197—204

Aufsatzeil

21. August 1917

Über quantitative Bestimmung von Glycerin, Rohglycerin und Glycerinunterlaugen im wissenschaftlichen Laboratorium und in der Technik.

Von Dr. K. Löffl, München.

(Eingeg. 19.12. 1916.)

Schon die Tatsache, daß es für die quantitative Bestimmung eines chemischen Körpers so viele Methoden gibt, würde dem Uneingeweihten als ein Fingerzeig gelten, daß die quantitative Analyse des Glycerins einige Schwierigkeiten in sich birgt. Noch ehe man wie heute Unterlaugen und Rohglycerine aufzuarbeiten hatte, die bis zum zehnfachen Prozentsatze an Glycerin anorganische Salze und organische Verunreinigungen aller Art enthalten, stimmten vielfach die Analysen von Käufer und Verkäufer nicht immer überein. Da sich um so mehr jetzt häufiger Differenzen herausstellen müssen, hielt ich es für angebracht, an Hand der einzelnen Methoden und auf Grund der Literatur auf die Bestimmung des Glycerins etwas näher einzugehen.

Das Gebiet hat in den letzten 30 Jahren nicht brach gelegen, ich zählte mehr als 100 Literaturstellen einschließlich derjenigen aus dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie. Viele davon gelten allerdings nur dem Streit um die beste Arbeitsmethode, der auf dem analytischen Gebiete nur zu leicht entbrennt. Hier handelt es sich meiner Meinung nach, so man sich auf die gebräuchlichsten Methoden beschränkt, weniger um die Methode, als um das Untersuchungsmaterial, das meist sehr unrein ist, denn wenn nur der Körper Propantriol in wässriger Lösung oder als Gemisch mit Wasser vorliegt, geben fast alle diese Methoden vorzügliche Resultate, und am besten sind dann, weil am einfachsten, die physikalischen. Damit ist schon gesagt, daß weniger die Methoden Gegenstand des Streites bilden sollten, als die Besprechung der Verunreinigungen und deren Beseitigung. Die Vorreinigung ist somit die Hauptsaache.

Die nun vor allem zu beseitigenden, diesen oder jenen Analysengang mehr oder weniger störenden Verunreinigungen sind sehr verschieden, je nachdem man Glycerin aus der Autoklavenfettspaltung, der enzymatischen oder der Verseifung durch Laugen vor sich hat. Auch hier kommt noch in zweiter Reihe die Herkunft des Fettes und der Zustand, in dem es verarbeitet wurde, in Frage. Wieder anders sind die Verunreinigungen bei Glycerinen aus Extraktten vergorener Flüssigkeiten wie Bier, Wein, Likören, Schlempe usw.

Die Kenntnis von Abstammung und Herkunft erleichtert daher die Analyse von Rohglycerin und Laugen bedeutend und gibt zugleich den Hinweis, welche Methode jeweils, oder welche Klasse, weniger Fehlerquellen in sich bergen wird.

Man kann die heute ausgearbeiteten Analysengänge in 4 Klassen ordnen, und zwar:

1. die physikalischen Methoden,
2. Die Oxydationsmethoden,
3. die Estermethoden,
4. endlich einige nicht unter 1—3 unterzubringende weniger gebräuchliche Methoden.

Physikalische Methoden.

Auf physikalischem Wege läßt sich natürlich nur reines Glycerin oder in Verbindung mit einem einfachen Lösungsmittel bestimmen; es geschieht daher bei der eigentlichen Bestimmung nichts anderes als die Feststellung der physikalischen Konstanten und ein Schluß daraus bei den Abweichungen auf den Prozentgehalt. Die einfachste Art ist demnach, das Glycerin zu isolieren und zu wägen; gelingt die Reindarstellung leicht, d. h. liegen nur wenig verunreinigte Lösungen vor, so ist dies die beste, kürzeste und ohne viel Sonderapparatur durchführbare Methode. Leider ist meist eine komplizierte Vorreinigung nötig, und auf diese soll im Gegensatz zu der vorliegenden Literatur näher eingegangen werden.

Zur Reinigung ohne langes Herumtasten ist, wie oben erwähnt, die Kenntnis der Abstammung des Untersuchungsmaterials nötig. Han-

delt es sich bei Glycerinen und Laugen zur Destillation um solche aus Fett, so wurden von den verschiedenen Bearbeitern der Materie folgende Arten vorgeschlagen: Zunächst wird am meisten empfohlen der Zusatz von Kalkmilch und nachheriges Erhitzen, dadurch werden freie Fettsäuren als Kalkseifen ausgeschieden; diese fallen voluminös, flockig aus und reißen auf Grund von Adsorptionserscheinungen auch andere durch Kalk an sich nicht beeinflußte Substanzen, wie viele Leim- und Pektinstoffe, mit sich. Bei Zugabe von Kalkmilch muß nachher mit Salz- oder Essigsäure der Überschuß an Kalk neutralisiert werden. Andernfalls ist auch der sofortige Zusatz von Calciumchlorid möglich, doch ist das hygroskopische Calciumchlorid besonders bei weiterer Reinigung mit absolutem Alkohol zu verwerfen. Durch den Kalk werden die Sulfate zum größten Teil gefällt, doch ein gut Teil Gips bleibt im Glycerinwasser gelöst. Sind daher viele gelöste Kalksalze noch zugegen, so muß man zu deren Beseitigung durch Ammoniumoxalat schreiten. Vollständig kalkfrei erhält man die Laugen auch dadurch noch nicht, da Glycerin auch hierfür bis zu einem gewissen Prozentsatz ein Lösungsmittel bildet wie für verschiedene andere anorganische Salze. Dies ist wohl zu beachten, da zur Vorreinigung auch noch Bleiessig, Silberacetat, Silberoxyd und Chlorbarium gebräuchlich sind. Zur Unschädlichmachung des Überschusses dieser Salze wird dann Natriumsulfat zugegeben.

Für Seifenlaugen, die gewöhnlich etwas alkalisch reagieren, wurde vom Verfasser folgende Methode angewandt. Man macht essigsauer und filtriert nach dem Aufkochen, setzt zum Filtrat fünf Gewichtsteile Bleiessig zu und gibt nach dem Absetzen in eine abgesogene Probe von 10 ccm im Reagensglas so lange tropfenweise 10%ige Natriumsulfatlösung, als ein Niederschlag entsteht. Die dadurch festgestellte Menge Sulfatlösung gibt man nun zu der Hauptmenge Glycerinlösung, kocht auf und filtriert abermals. Stammen die Unterlaugen von mit Leim und Schleim stark verunreinigten Fetten (Leimfett, Degas), so ist eine Fällung der Lösung mit Tannin vorteilhaft. Lewkowitsch¹⁾ empfiehlt eine Reinigung mit Kupfersulfat und Kalilauge.

Bei Glycerinbestimmungen in vergorenen Flüssigkeiten und Schlempe genügen die vorgenannten Mittel nicht, alle zuckerartigen Stoffe wie Mannit, die Unzahl der Dextrine, Schleimstoffe, Pektine und der Hefegummis nebst den Proteinstoffen so zu entfernen, daß sie den nachfolgenden Analysengang nicht stören. Dafür empfiehlt die soviel zu Unrecht geschmähte Reichsmethode außer der Kalkvorreinigung noch 1. die Fällung mit 96%igem Alkohol und 2. die mit absolutem Alkoholäther. Man gibt zu dem Rohglycerin etwa 1/5 40%ige Kalkmilch und die gleiche Menge Quarzsand, dampft so weit ein, daß der Sand nur mehr feucht erscheint, gibt die der angewandten Menge glycerinhaltiger Flüssigkeit gleiche Menge 96%igen Alkohol zu und verreibt in der Schale gut, filtriert ab, gießt nochmals dieselbe Menge Alkohol ein zum Nachspülen, gibt den ganzen Sand auf das Filter und spült diesen mit der Hälfte der vorher angewandten Menge Alkohol nach. Dicser Alkoholextrakt wird eingedampft und bei 104° 1/2 Stunde getrocknet, und nun noch heiß der gelbe Rückstand mit 15 ccm absolutem Alkohol aufgenommen. Man läßt erkalten, gibt auf ein Filter, spült Niederschlag und Filter mit 5 ccm absolutem Alkohol und 7 1/2 ccm absolutem Äther nach und verdampft langsam im Wägglas oder in dem Gefäß, das je nach der nun anzuwendenden Methode notwendig erscheint. Das beste aber ist, rasch bei 130° zu trocknen, kurz im Exsiccator abzukühlen und zu wägen, dann zu veraschen, die Asche zu wägen, und so die Glycerinmenge festzustellen, ohne weiter durch Oxydations- oder Estermethoden mit stets neu einzustellenden Lösungen und teuren Apparaten nochmals zu bestimmen. Verfügt man über große Mengen Unterlaugen oder Rohglycerine, so wäre zur Kontrolle der Wägung vielleicht noch eine Probedestillation im Kleinen in einem Versuchsaufbau angezeigt, der den großen Apparaten der Technik mit Vakuum und überhitztem Dampf entspricht. Die Apparatur ist im Prinzip dieselbe wie im Benedikt-Ulzer vorgeschrieben ist. Der überhitzte Dampf wird in Gestalt der Verbrennungsgase eines Bunsenbrenners erzeugt; an Stelle der Retorte eignet sich besser ein

¹⁾ Analyst 28, 104 [1905].

Claisenkolben. Gibt man die Unterlauge nicht auf einmal in den Kolben, sondern in etwa 5 ccm oder gar nur tropfenweise, so erübrigt sich auch die sonst nötige Vorrichtung gegen Überspritzen nach Dahle oder auf andere Weise. Als Kondensationsgefäße eignen sich besser als die dort angegebenen Waschflaschen einfache Fraktionierkolben oder feste Erlenmeyer. Vorlage 1 ist stets vor zu starker Abkühlung etwas durch Asbestmantel geschützt, der sich wenn nötig öffnen lässt wie im Großbetrieb die Kühlmäntel. Vorlage 2 hat nur Luftkühlung und Vorlage 3 Wasserdampfkondensator, 4 Wasserkühlung. Die Destillationstemperatur hängt wie die nötige Temperatur des Gasstromes einzig ab von der Leistungsfähigkeit der Wasserstrahlpumpe, die bei dem gewöhnlichen Druck der Wasserleitungen zwischen 120 und 60 mm schwankt und natürlich auch entsprechend der Weite des Dampzführungsrohres ist.

Vergleicht man die Resultate durch Wägung ähnlich der Reichsmethode mit denen durch Destillation im Laboratorium und der Ausbeute an Glycerin in der Fabrik, so kommt man im Durchschnitt zu dem Verhältnis:

Reichsmethode: Destillation: Fabrikausbeute = 95 : 98 : 96. Für die Praxis würde es sich nach dem Gesagten erübrigen, auf die übrigen Methoden einzugehen, doch des Vergleiches wegen seien sie kurz angeführt.

A. Dichtebestimmung in Lösungen. Hierzu ist die peinlichste Vorreinigung Bedingung. Sie geschieht wie bei anderen chemischen Verbindungen in Lösung mit Aräometer oder Pyknometer. Die ermittelte Dichte wird auf den Gehalt an Glycerin nach einer der zahlreichen Tabellen von Schweichert, Metz, Fabian, Lenz²⁾, Strohmeier³⁾, Gerlach⁴⁾, Nicol⁵⁾ und Skalweit⁶⁾ umgerechnet oder nur abgelesen. Für den, welchen die große Zahl der Tabellen die Wahl erschwert, hat Morawski⁷⁾ eine Kritik dieser auf Grund von Elementaranalysen veröffentlicht.

B. Durch Brechungsexponenten. Der Brechungsindex für wasserfreies, also 100%iges Glycerin ist bei 12,5—12,8¹, 1,4758 und wird mit abnehmendem Gehalte der Lösungen kleiner.

Die Bestimmungen führt man am besten im Abbe'schen Refraktometer aus. Die gleichen Forscher, welche Tabellen für das spezifische Gewicht aufstellten, haben auch hierfür Tabellen angelegt, so Lenz⁸⁾, Strohmeier⁹⁾, Skalweit¹⁰⁾.

C. Durch die Größe der Dampfspannung. Einen zu Dampfspannungsmessungen geeignetes Vaporimeter hat Gerlach konstruiert¹¹⁾.

D. Durch Wägung. Darüber wurde bereits bei der Vorreinigung einiges gesagt. Empfohlen wird die direkte Wägung ohne allen Zusatz von Lewkowitsch¹²⁾, sowie auch von der Dynamit-Aktiengesellschaft Hamburg¹³⁾. Morawski¹⁴⁾ hat, da ihm die Wägung des Glycerins allein infolge der Hygroskopizität zu ungenau erschien, den Vorschlag gemacht, beim Eindampfen von Glycerin gewogene Mengen Bleioxyd zuzusetzen und bei bestimmter Temperaturhöhe zur Trockene zu verdampfen, wobei stets ein Plumbat von der gleichen Zusammensetzung Monoplumboglycerat, $C_3H_8PbO_3$, zurückbleibt. Die Berechnung geschieht nach der Formel:

Gewogenes Plumbat. — Eingewogenes $PbO = 1,243 = \frac{(C_3H_8O_3)}{(C_3H_8O_2)} = \frac{92}{74}$. Mehr noch als in der Technik hat sich das Wägen des Glycerins in der Nahrungsmittelchemie eingebürgert und bis heute erhalten. Borgmann¹⁵⁾, Barth¹⁶⁾, Clausnitzer¹⁷⁾, Griesmayer¹⁸⁾, Reichhardt¹⁹⁾ arbeiteten danach.

²⁾ Z. anal. Chem. 19, 302 [1880]; Gewinnung und Verarbeitung des Glycerins. Dr. Bela Lach, Halle 1907.

³⁾ Wiener Monatshefte 5, 61 [1880].

⁴⁾ Chem. Industr. 7, 281 [1884]; Z. anal. Chem. 24, 110 [1885].

⁵⁾ Pharm. J. and Transact 8, 297 [1887]; Jahrest. u. Fortschr. d. Chem. 1887, 169.

⁶⁾ Siehe S. 259.

⁷⁾ Chem.-Ztg. 13, No. 27 [1889].

⁸⁾ Z. anal. Chem. 19, 302 [1880].

⁹⁾ Wiener Monatshefte 5, 61 [1880].

¹⁰⁾ Repet. d. analyt. Chem. 5, 18 [1880].

¹¹⁾ Chem. Industr. 7, 277 [1884].

¹²⁾ Analyst 28, 104 [1905].

¹³⁾ J. prakt. Chem. 22, 416 [1880]; Chem.-Ztg. 13, No. 27 [1889].

¹⁴⁾ Chem.-Ztg. 14, 730 [1890].

¹⁵⁾ Borgmann Anleitung zur chemischen Analyse des Weines S. 67; Z. anal. Chem. 17, 447 [1878].

¹⁶⁾ Ber. 19, 415 [1886]; ebenda 17, 619 [1884].

¹⁷⁾ Ber. 11, 292 [1878].

¹⁸⁾ Z. anal. Chem. 20, 80 [1881].

¹⁹⁾ Jahresber. über Fortschritte d. Chem. 1877, 1200.

In neuerer Zeit haben A. A. Shukoff und P. S. Schestakoff²⁰⁾ ein Verfahren angegeben, indem das Glycerin mit wasserfreiem Natriumsulfat vermischt wird, nachdem vorher ein Acetonextrakt in saurem Zustand hergestellt war. Das oben angegebene Verfahren der Dynamit-Aktiengesellschaft Hamburg wurde von der Dynamitfabrik Schlebusch²¹⁾ nachgeprüft mit dem Resultate, daß statt 4 Stunden 5—6 Stunden und statt bei 70—85° bei 90—95° getrocknet werden müsse. Ein Verdampfen des Glycerins sei nicht zu befürchten.

Die Reichsmethode modifizierten Chr. Billon²²⁾ und J. G. Guglielmetti und V. Coppetti²³⁾.

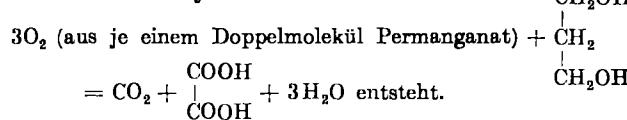
Oxidationsmethoden.

Diese beruhen alle darauf, das Glycerinmolekül zu oxydieren, d. h. in niedrige, möglichst einfache Körper wie Oxalsäure und Kohlensäure überzuführen. Gelingt es nicht, die organischen Verunreinigungen zu beseitigen, so ist, wenn man auf Genaugkeit Anspruch macht, die Anwendung dieser Methoden verlorene Zeit.

Man kann Glycerin wie eine große Anzahl anderer organischer Verbindungen sowohl alkalisch als auch sauer oxydieren.

A. Permanganatmethode.

Die alkalische Oxydation geschieht mit Permanganat und Ätzkali, wobei das Glycerin nach dem Schema:



Hingewiesen haben auf diese Methode zuerst Fox und Wancklyn²⁴⁾. Die Ausarbeitung der ursprünglichen Methode haben Benedikt und Zsigmondy²⁵⁾ übernommen. Der Arbeitsgang wurde insofern von Ailleen²⁶⁾ abgeändert, indem dieser vorschlug, statt freier schwefliger Säure das Sulfit des Natriums zu nehmen. Doch auch dadurch wurde die Methode nicht genauer, und so trat Herbig²⁷⁾ mit seinem Vorschlag hervor, die schweflige Säure in jeder Form zu umgehen und mit Wasserstoffsuperoxyd zu reduzieren. Danach versetzt man, wie Mangold²⁸⁾ angibt, mit Wasserstoffsuperoxyd im Überschub, bis die Analysenflüssigkeit farblos ist, und kocht nun auf wie mit der Säure. Eine geringe Abänderung besteht darin, daß man²⁹⁾ in eine wässrige Lösung von Glycerin mit nicht mehr als 0,25 g Glycerin 5 g festes Ätzkali und Permanganat als feines Pulver bringt, bis die violettrote Farbe bestehen bleibt.

B. Bichromatmethode. Die Grundzüge der heute angewandten Methode stammen von Legler³⁰⁾. Hierbei wird Glycerin mit Bichromat und Schwefelsäure zu Kohlensäure und Wasser oxydiert. Die Glycerinmenge wird hier durch den Gewichtsverlust der Lösung an Kohlensäure festgestellt. Während dies nach Legler durch Wägen geschieht, messen C. F. Gross und E. J. Bevan³¹⁾ die Kohlensäuremengen gasometrisch. Hehner³²⁾ bestimmt andererseits den Verbrauch an Bichromat, und zwar durch Titration mit Mohrschem Salz und Ferrocyanikalium als Indicator. Diese Modifikation ist die noch heute üblichste. W. Steinfels³³⁾ bestimmt die Menge Bichromat auf iodometrischem Wege. Eug. Probeck³⁴⁾ berichtet über die Ausführung der Bestimmung bei Gegenwart von Chlorverbindungen und eiweißartigen Substanzen, ohne diese zu entfernen, durch Abziehen des Bichromatverbrauches für den Rückstand vom Gesamtverbrauch. Auf gasanalytischem Wege bestimmte weiter 1895 Fr. Ganter, wenn auch auf sehr umständlichem Wege, das Glycerin. Dieser Vorschlag Ganters fand aber erst

²⁰⁾ Angew. Chem. 18, 294 [1905].

²¹⁾ Angew. Chem. 18, 295 [1905].

²²⁾ Rev. int. d. falsifications 19, 57.

²³⁾ Ann. Chim. anal. appl. 9, 11; Analyst 29, 88 [1906].

²⁴⁾ Chem.-Ztg. 9, 66 [1885]; Ber. 16, 1140, 1315 [1883].

²⁵⁾ Chem. Ztg. 9, 975 [1885].

²⁶⁾ Commercial organic Analysis, London.

²⁷⁾ Inaugural-Dissertation Leipzig 1890.

²⁸⁾ Angew. Chem. 4, 400 [1891].

²⁹⁾ Deutsch-amerikanische Apotheker-Ztg. 32, 18 [1911].

³⁰⁾ Z. anal. Chem. 27, 516 [1888]; Rep. d. analyt. Chem. 6, 631 [1888].

³¹⁾ Chem. News 55, 2.

³²⁾ Analyst 12, 44 [1889]; J. Soc. Chem. Ind. 8, 4 [1889].

³³⁾ Seifensieder-Ztg. 37, 793 [1910]; Analyst 35, 445 [1912].

³⁴⁾ J. Ind. Eng. Chem. 3, 253 [1912].

durch F. W. Richardson und A. Jaffé³⁵⁾ 1893 eine bequemere Ausführungsart durch einfache Apparatur, die durch Schulze³⁶⁾ nochmals abgeändert wurde.

Estermethoden.

A. Die Benzoatmethode wurde zuerst von E. Baumann³⁷⁾, Freiburg, vorgeschlagen. Der Methode haftete der Fehler an, daß es nicht gelang, nur Tribenzoat herzustellen, sondern daneben auch Mono- und Dibenzoat entstand, auch wenn ein reichlicher Überschuß von Benzoylchlorid zugegen ist. Praktisch angewandt wurde die Methode durch von Törring bei Schlempen.

Benedikt und Cantor³⁸⁾ haben dann die Methode dadurch genauer zu gestalten versucht, daß sie die Benzoate verseiften und aus der Verseifungszahl die Menge Glycerin nochmals feststellten. Doch auch diese Änderung brachte keine größere Genauigkeit. Auch F. Zetsche⁴⁰⁾ macht Angaben über die Benzoatmethode. Einhorn und Holland⁴¹⁾ versuchten, das Schotten-Baumannsche - Verfahren durch die Veresterung mit Pyridin, wie dies allgemein in der Synthese angewandt wird, zu ersetzen. Das Verfahren erwies sich aber bei wässriger Lösung natürlich als unmöglich, bei wasserfreiem Glycerin wurden andere Produkte erhalten.

Angesichts dieser schlechten Erfahrungen dürfte die Benzoatmethode nur mehr historisches Interesse haben.

B. Acetinmethode. Mehr Anspruch auf Genauigkeit kann die Acetinmethode machen, und da man besonders bei Glycerinen aus Fett weniger Gefahr läuft, größere Mengen anderer Substanzen mitzubestimmen, so ist sie für genauere Analysen auch die meist benutzte. Zwar wäre auch hier die Möglichkeit von drei Acetinen gegeben, aber bei Überschuß von Essigsäureanhydrid und Abwesenheit von Wasser nach den Anweisungen von Benedikt und Cantor⁴²⁾ entsteht in quantitativer Ausbeute nur Triacetin. Auf die Methode selbst näher einzugehen, ist unnötig, da sie sich in allen einschlägigen Handbüchern⁴³⁾ findet. Will man die Methode auch auf Glycerine in vergorenen Flüssigkeiten anwenden, so muß eine Vorreinigung nach Törring⁴⁴⁾ oder der Reichsmethode⁴⁵⁾ stattfinden, da sonst eine Menge Verunreinigungen, d. h. alle, welche OH-Gruppen besitzen, mit bestimmt werden, und sich so stets zu hohe Resultate ergeben.

C. Jodidmethode. Diese wurde zuerst vorgeschlagen von S. Zeisel und R. Fanto⁴⁶⁾. Der von Zeisel benutzte Apparat ist umständlich und leicht zerbrechlich und hat daher mehrfache Umänderungen erfahren durch Benedikt und Grüber⁴⁷⁾, Ehmann⁴⁸⁾, Benedikt und Bamberger⁴⁹⁾; Hewitt und Moores⁵⁰⁾ arbeiten ohne besondere Apparatur, sie benutzen zur Destillation einen Linnemannschen Destillationsaufsatz und eine Peligotsche U-Röhre. Auch Herzig⁵¹⁾ berichtet über eine kleine Änderung in der Apparatur. Eine Schärfung der Brauchbarkeit der Methode veröffentlichte Zeisel⁵²⁾ und darauffolgend M. J. Skita⁵³⁾ aus dem gleichen Wiener Laboratorium mit einem zwar wesentlich vereinfachten, aber noch immer zerbrechlichen Apparate. Weitere Berichte über das Verfahren teilt J. Schuch⁵⁴⁾ mit.

³⁵⁾ J. Soc. Chem. Ind. **17**, 330 [1898].

³⁶⁾ Z. landw. Versuchsw. in Österr. **8**, 160 [1905].

³⁷⁾ Ber. **19**, 3221 [1883]; Chimie organique fondée s. l. synth. **2**, 108—110 [1886].

³⁸⁾ König, Untersuchung landwirtschaftlich und gerwerblich wichtiger Stoffe. Berlin 1911; Landw. Vers.-Stat. **36**, 29 [1889].

³⁹⁾ Angew. Chem. **1**, 460 [1888].

⁴⁰⁾ Chem. Zentralbl. **1879**, 90.

⁴¹⁾ Liebigs Ann. **301**, 95 [1888].

⁴²⁾ Angew. Chem. **1**, 460 [1888].

⁴³⁾ L. C.

⁴⁴⁾ L. C.

⁴⁵⁾ Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette.

⁴⁶⁾ Z. landw. Versuchswesen in Österr. **4**, 977 [1901] und **5**, 729 [1902]; Angew. Chem. **16**, 413 [1903]; Chem. Zentralbl. **1901**, II, 1131.

⁴⁷⁾ Chem.-Ztg. **13**, 872 [1889]; Z. anal. Chem. **29**, 362 [1890].

⁴⁸⁾ Chem.-Ztg. **14**, 1767 [1890]; Z. anal. Chem. **30**, 633 [1891].

⁴⁹⁾ Chem.-Ztg. **15**, 221 [1891]; Z. anal. Chem. **30**, 634 [1891].

⁵⁰⁾ Proc. Chem. Soc. **18**, 8, [1902]; Chem. Zentralbl. **1902**, I, 545; J. Chem. Soc. **91**, 318 [1902].

⁵¹⁾ Berichte über d. 3. int. Kongreß f. angew. Chem. Wien **3**, 66 [1899].

⁵²⁾ Z. anal. Chem. **42**, 579 [1903].

⁵³⁾ Z. anal. Chem. **42**, 549 [1903].

⁵⁴⁾ Z. f. landw. Versuchsw. in Österr. **7**, 11 [1904].

und A. Hermann⁵⁵⁾ sowie F. R. Schulte⁵⁶⁾ aus dem Laboratorium der landwirtschaftlich-chemischen Versuchsstation Klagenfurt, die auch eine Kritik der Methode geben. Da nach dieser Methode alle OH-Gruppen bestimmt werden, und die Jodide zum Teil überdestillieren, so kann man zu ihr, besonders bei vergorenen Flüssigkeiten nicht raten, ganz abgesehen davon, daß sie für die Technik zu langwierig und teuer ist. Zeisel selbst rät, so man sie anwenden will, z. B. bei Schlempen, zur Vorreinigung nach von Törring. Außer Zucker, Mannit und Ähnlichem stören hier auch Schwefelverbindungen.

Andere Bestimmungsmethoden.

A. Als Nitroglycerin. Glycerin wird zuerst gereinigt und getrocknet, direkt gewogen und zur Kontrolle in Nitroglycerin übergeführt. Einfache Apparatur und Arbeitsgang dafür geben Champion und Pellet sowie Koppe an. (Koppe, Das Glycerin, 1883, S. 176.)

B. Bestimmung durch die Löslichkeit mit Kupferoxyd. Diese Methode (von Mutter) beruht darauf, daß Glycerin imstande ist, gewisse Mengen Cu(OH)₂ in Lösung zu bringen und in Lösung zu erhalten. Die Methode wird mit Recht nur wenig angewandt, da sie für die Praxis zu unbequem ist.

C. Bestimmung, beruhend auf der Absorptionsfähigkeit des Glycerins für Wasser.

Diese Bestimmung des Gehaltes von reinem Glycerin in käuflichen Glycerinen gründet sich auf die Beobachtung, daß die Absorption von Wasser durch ein konstantes Gewicht eines Gemisches aus Glycerin und einem Phenol dem Konzentrationsgrade des Glycerins proportional ist.

D. Nach Wagenhaar⁵⁷⁾ mittels Glycerinkupfer. Bringt man 50 ccm glycerinhaltige Lösung mit vierfacher Normalnatronlauge 25 ccm und 25 ccm Normalkupferlösung zusammen, so scheidet sich Cu(OH)₂ ab. Man läßt 12 Stunden stehen, zieht vorsichtig 25 ccm der überstehenden klaren Lösung ab, versetzt mit 5 ccm 30%iger Jodkaliumlösung, 10 ccm 1/10-n. Schwefelsäure und titriert das ausgeschiedene Jod mit 1/10-n. Thiosulfat. Der Glyceringehalt wird aus einer empirisch aufgestellten Tabelle ermittelt, welche die von 1 bis 30 ccm Thiosulfat entsprechende Glycerinmenge enthält.

E. Bestimmung mittels Mononatriumglycerat. Henrik Bull⁵⁸⁾ hat erstmalig 1900 auf eine Glycerinbestimmung in Fetten hingewiesen, die darauf beruht, daß man die Fette mit Natriumalkoholat in Natriummonoglycerat und die Methylester der Fettsäuren zerlegt. Der Verbrauch von Alkali zur Bildung von Mononatriumglycerat wird titriert und daraus das Glycerin berechnet. Das Verfahren gibt genügend genaue Werte, bedarf aber ebenfalls einer Vorreinigung, besonders in bezug auf die freien Fettsäuren, und ist zudem nur für Fette, nicht für freies Glycerin anwendbar.

F. Der Vollständigkeit halber sei noch eine Art der Bestimmung, die von Boule⁵⁹⁾ vorgeschlagen wurde, aufgeführt. Sie benutzt die Löslichkeit des glycerinphosphorsauren Kalkes zur Ermittlung des Glyceringehaltes.

In Anbetracht all dieser vielen Methoden, die zudem eine so vielfachere und so verschiedene Kritik erfahren haben, ist es natürlich, daß Bestrebungen entstanden, eine Vereinheitlichung auf diesem Gebiete zu erzielen. So möchte ich hier auf die seinerzeit vom 25. bis 27./10. 1910 stattgefunden Tagung des Komitees zur Festsetzung einheitlicher Glycerinbestimmungsmethoden, über die W. Grünwald⁶⁰⁾ seinerzeit in dieser Zeitschrift referierte, hinweisen.

Ferner sei auf die Rundfrage des Glycerinkomitees der American Chemical Society⁶¹⁾ im gleichen Jahre hingewiesen, die zu dem Ergebnis führte, daß die Acetin- und Bichromatmethoden in die

⁵⁵⁾ Herrmann, Beitrag zur chem. Physiol. u. Path. **5**, 422.

⁵⁶⁾ Z. f. landw. Versuchsw. in Österr. **8**, 155 [1905].

⁵⁷⁾ Pharm. Weekblad **48**, 497 [1882]; Chem. Zentralbl. **1882**, II, 103.

⁵⁸⁾ Chem.-Ztg. **24**, 845 [1900]; Tidsskrift for Kemi Farmaci og Terapi **1915**, 344—347; Chem.-Ztg. **40**, 690 [1916]; Seifensieder-Ztg. **43**, 897 [1916].

⁵⁹⁾ Chem.-Ztg. Rep. **16**, 263 [1892]; Bll. Soc. chim. du Nord de la France **4**, 115 [1892].

⁶⁰⁾ Angew. Chem. **24**, 865 [1911].

engere Wahl kamen, und hier wiederum die Bestimmung mit Bichromat bei nicht zu verschiedenartig verunreinigtem Material vorgezogen wurde.

Auch durch die französische einschlägige Literatur zieht sich die gleiche Frage, ohne daß man aber zu einer Übereinstimmung gelangt.

Soll man in Kenntnis der hier gegebenen Literatur und der eigenen mit den einzelnen Verfahren gemachten Erfahrungen ein Urteil fällen, so ist der Technik für Rohglycerine aus Fetten und Ölen die Bichromatmethode zu empfehlen, für Glycerine aus vergorenen Flüssigkeiten ist eine Vorreinigung nach dem Reichsverfahren unbedingt nötig, gleichviel, welches Verfahren nachher angewandt wird.

Mit Hilfe aller anderen Reinigungsmethoden ist eine Entfernung sämtlicher störenden Substanzen nicht möglich.

Für den Techniker sehr wertvoll ist die Bestimmung durch die eingangs beschriebene quantitative Destillation, da sie für die Praxis auch noch andere direkt brauchbare Werte liefert und, zumal, wenn die kleine, billige Apparatur einmal zusammengestellt ist, schnell ausführbar ist.

[A. 190.]

Die Valenzforschung im Jahre 1916.

Von HUGO KAUFFMANN, Stuttgart.

(Schluß von S. 195.)

Chromophortheorie.

J. Lifschitz³⁶⁾ versucht, eine allgemeine Theorie der Chromophore zu entwickeln, und geht zu diesem Zwecke näher auf das Wesen der „Ungesättigtheit“ ein. Er bezeichnet ein Zentralatom als absolut ungesättigt, wenn dasselbe sich mit so vielen Atomen verbunden habe, daß bei der Heranführung eines weiteren Atoms Arbeit weder geleistet, noch gewonnen werden kann. Aus rein räumlichen Gründen werde im allgemeinen dieser Sättigungszustand nicht erreicht, und nur so viele Atome, als der Koordinationszahl Werner's entsprechen, können am Zentralatom haften. Das Zentralatom sei dann noch nicht absolut, sondern koordinativ gesättigt. Als Hauptsätze der Chromophortheorie stellt dann der Vf. folgende Formulierung auf:

1. Ein Atom oder eine Atomgruppe wirken chromophor, wenn sie koordinativ oder wenigstens absolut ungesättigt sind. — 2. Die entsprechenden Absorptionsbanden sind um so langwelliger, je stärker ungesättigt der Chromophor ist. — 3. Veränderungen der physikalischen Bedingungen beeinflussen, falls sie keine chemischen Veränderungen im weitesten Sinne nach sich ziehen, den optischen Effekt der Chromophore nur wenig im Verhältnis zu geringfügigen chemischen Veränderungen.

Dem Referenten will es scheinen, als ob diese Formulierungen weniger eigentliche Hauptsätze, sondern vielmehr Voraussetzungen aussprechen, deren Geltungsbereich erst noch zu erforschen ist. Auch die Unterscheidung zwischen absolut und koordinativ ungesättigt erscheint viel zu dogmatisch und ist durchaus nicht zwingend.

Konr. Schaefer³⁷⁾ nahm optische Untersuchungen über die Konstitution der Salpetersäure in der Weise vor, daß er nach der Methode von Hartley-Baly das Absorptionsspektrum der Säure für den Dampf, die Flüssigkeit und Lösungen photographierte. Die NO_3 -Gruppe bewirkt je nach der Natur des Stoffes, der sie beherbergt, zwei typisch verschiedene Absorptionsspektren. Das eine Spektrum besteht aus einem im Ultraviolettwellen zwischen den Schwingungszahlen 3070 und 3800 gelegenen Absorptionsband und findet sich bei den Lösungen anorganischer Nitrate und bei der verdünnten Salpetersäure, röhrt also vom Nitrat-Ion her. Das andere Spektrum weist nur eine ultraviolette Endabsorption auf und zeigt sich bei den Alkylnitraten in flüssigem, dampfförmigem und gelöstem Zustand. Da im Gegensatz zur verdünnten die konzentrierte und die dampfförmige Salpetersäure dieses zweite Spektrum gibt, so folgt, daß die NO_3 -Gruppe je nach dem Hydratationszustand der Säure zwei ganz verschiedene Konstitutionen hat. Strukturchemisch kann man diesem Wechsel nur sehr

³⁶⁾ Seifensieder-Ztg. **37**, 697 [1910]; Chem. Zentralbl. **1911**, II, 1326.

³⁸⁾ Z. wiss. Photogr. **16**, 101 [1916]; Chem. Zentralbl. **1917**, I, 618.

³⁷⁾ Mit H. Niggemann und St. Deichsel, Z. anorg. u. allgem. Chem. **97**, 285; **98**, 70, 77 [1916]; Angew. Chem. **30**, II, 56 [1917].

unvollständig gerecht werden, und dem Vf. scheint es richtiger, die optischen und chemischen Eigenschaften der Salpetersäure und ihrer Derivate mit Hilfe von gelockerten Valenzelektronen zu deuten.

Zusammen mit zahlreichen Mitarbeitern hat H. Staudinger³⁸⁾ Untersuchungen über die Farbe, Reaktionsfähigkeit und Konstitution von aliphatischen Diazoverbindungen ausgeführt. Diese Substanzen sind im allgemeinen wenig beständig und identisch mit den von Curtius als Tetrazene angesehenen Produkten, deren Molekulargewicht aber nur halb so groß ist als früher angenommen wurde. Sie sind durch eine starke Färbung ausgezeichnet, welche sich bei Eintritt von einem Alkyl, kräftiger noch bei Eintritt von zweien, wesentlich vertieft und dadurch eine Analogie mit den Ketenen schafft:

CH_2N_2	gelb	CH_2CO	farblos
CH_3CHN_2	dunkelgelb	CH_3CHCO	farblos
$(\text{CH}_3)_2\text{CN}_2$	rot	$(\text{CH}_3)_2\text{CCO}$	gelb
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CN}_2$	blaurot	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CCO}$	orange.

Umgekehrt wie die Alkyle, also farbaufhellend, wirken carbonylhaltige Acyle, z. B. Acetyl und Benzoyl. Zwischen Farbe und Zersetzungsschlechtigkeit zeigen sich unverkennbare, wenn auch noch nicht klar gelegte Zusammenhänge, und ebenso wie Carbonyle die Farbe aufhellen, erhöhen sie auch die Beständigkeit Säuren gegenüber. Die

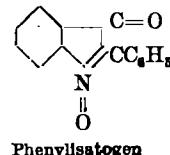
N-Stoffe sind wahrscheinlich entsprechend der Formel $\text{RC} \leftarrow \text{N} \rightleftharpoons \text{R}$ konstituiert.

C. Courtois³⁹⁾ gibt eine ausführliche Übersicht über die bis jetzt bekannten farbigen Kohlenwasserstoffe und beschreibt eine Anzahl neuer aromatischer Fulvene, die vom Inden und Fluoren abstammen. In theoretischen Betrachtungen leitet er die schon seit Jahren längst bekannte Erfahrung aufs neue ab, daß für die Färbung der Kohlenwasserstoffe die Anhäufung konjugierter Doppelbindungen der ausschlaggebende Faktor ist.

P. Pfeiffer⁴⁰⁾ hat gemeinsam mit verschiedenen Mitarbeitern durch Lichtwirkung aus Nitrostilbenchloriden eigentlich konstituierte Indolderivate dargestellt, deren Stammsubstanz er als Isatogen bezeichnet. Das Isatogen selbst ist noch nicht bekannt, aber z. B. das Phenylderivat, das tieforangerote Blättchen bildet:



Isatogen



Phenylisatogen

Der Vf. schreibt den Phenylisatogenen chinoiden Charakter zu, weil sie farbig sind und mit Phenylindoxylen typische Chinhydrone liefern. Sie seien daher die ersten mit Sicherheit bekannten metachinoiden Stoffe. Der Referent möchte sich hierzu die Bemerkung erlauben, daß mit diesen Stoffen, so interessant sie auch sind, für die wichtige Frage nach der Existenz von Metachinonen mit dem homocyclischen Sechsring des Benzols nichts gewonnen ist.

Auxochromtheorie.

S. G. Sastri⁴¹⁾ macht darauf aufmerksam, daß die Molekülverbindungen, welche das symmetrische Trinitrobenzol mit heterocyclischen Stoffen eingeht, bei Anwesenheit der Gruppe $\cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot$ fast schwarz sind, während die Gruppe $\cdot \text{C} = \text{N} \cdot$ der Farbe entgegenwirkt. Von den Verbindungen des p-Aminoacetophenons mit Polynitrokörpern sind nach M. Giua⁴²⁾ die mit Trinitrobenzol und -toluol tiefrot, während die mit Pikrinsäure nur gelb ist. Im Pikrat wirkt also, obgleich die drei Verbindungen sich einander ähnlich verhalten, das Phenolhydroxyl farbaufhellend.

³⁸⁾ Mit Alice Gaule, J. Siegwart, J. Goldstein, Eug. Anthes, F. Pfenninger, Ch. Mächling, J. Becker, H. Hirzel, Ber. **49**, 1884, 1897, 1918, 1923, 1928, 1941, 1951, 1961, 1969, 1973, 1978, [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, II, 877, 880, 882, 883, 884, 886, 887, 889, 890, 891, 892.

³⁹⁾ Ann. Chim. Phys. [9] **4**, 157 [1915]; **5**, 52, 195 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, I, 1241; II, 907, 1024.

⁴⁰⁾ Mit S. Braude, R. Fritsch, W. Halberstadt, G. Kirchhoff, J. Kléber, P. Wittkop, Liebigs Ann. **411**, 72 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, I, 789.

⁴¹⁾ J. Chem. Soc. **109**, 270 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, II, 219.

⁴²⁾ Atti R. Accad. dei Linçei [5] **25**, I, 99 [1916]; Chem. Zentralbl. **1916**, II, 7.