

würde sich mit der genauen Befolgung der erprobten Vorschrift die freunde Betriebserfahrung, die natürlich nur durch Kosten und Mühe erworben ist, zunutze machen. Unter der Voraussetzung der legalen Erwerbung der erprobten Arbeitsweise hat man dies bisher auch in der ängstlich auf ihren Ruf bedachten deutschen chemischen Industrie für zulässig angesehen. [A. 155.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über Kochsalzlösung als gasanalytische Sperrflüssigkeit.

Von Dr.-Ing. FRITZ G. HOFFMANN, Lugau i. Sa.
(Eingeg. 25.8. 1925)

Konzentrierte Kochsalzlösung wird seit langem als gasanalytische Sperrflüssigkeit benutzt, da sich Gase in ihr viel weniger lösen als in reinem Wasser. Neuerdings begiebt man jedoch vielfach der Vorschrift, die als Sperrflüssigkeit dienende Kochsalzlösung auch noch anzusäuern. Eine Begründung hierfür habe ich noch nicht angetroffen, doch meint man wohl, mit einem Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure die Löslichkeit von Gasen noch weiter herabsetzen zu können. Ein daraufhin mit Zusatz von Salzsäure angestellter Versuch zeitigte aber ein gerade entgegengesetztes Ergebnis. Ich hielt es deshalb für angebracht, dieser besonders für die Genauigkeit der technischen Analyse brennbarer Gase nicht unwichtigen Frage mit einer Reihe einfacher Versuche nachzugehen, über die im folgenden berichtet werden soll.

In der gasanalytischen Praxis ist vornehmlich die Absorption von Kohlensäure¹⁾ durch die Sperrflüssigkeit zu fürchten, so namentlich bei der mit Recht sich immer mehr einbügernden Verbrennung über Kupferoxyd, bei der sich Kohlensäuregehalte bis an 50 % ergeben können. Ich beschränkte mich daher bei meinen Versuchen darauf, festzustellen, wie sich verschieden zusammengesetzte Kochsalzlösungen mit und ohne Zusatz von Salzsäure und Schwefelsäure gegen ein Gasgemisch verhalten, das zur Hälfte aus Kohlensäure, zur Hälfte aus Luft bestand.

Jeder einzelne Versuch wurde so ausgeführt, daß in einer Buntebürette genau 10,0 ccm der zu prüfenden Lösung mit genau 90,0 ccm des vorerwähnten Gasgemisches in innige Berührung gebracht wurden, indem die Bürette in nahezu wagrechter Lage dreißigmal sanft hin und her geschwenkt wurde. Die hierbei eintretende Volumenverminderung infolge Absorption eines fast ausschließlich aus Kohlensäure bestehenden Gasanteils wurde als Vergleichswert für die Absorptionsfähigkeit der betreffenden Salzlösung betrachtet und in die entsprechende Stelle der Figuren 3 und 4 eingetragen. Bei Auswahl der einzelnen Lösungen bediente ich mich, wie schon früher²⁾ zu ähnlichen Zwecken, mit Vorteil des Gibbschen Dreiecks, dessen Vorteile in bezug auf Zeiterparnis bei der Planung und Auswertung von Versuchen in Dreistoff-Gemischen meines Erachtens von der analytischen Chemie noch viel zu wenig gewürdigt werden, obwohl das Gibbsche Dreieck in der metallgraphischen Praxis schon längst zum täglichen Handwerkzeug gehört.

Im Dreieck Fig. 1 stellt A reines (100 %iges) Wasser, B reine (100 %ige) Chlorwasserstoffsäure, und C reines (100 %iges) Natriumchlorid dar. Jede beliebige überhaupt denkbare Mischung der genannten drei Einzelbestandteile findet dann mit Hilfe der seitlich eingezeichneten Parallel-Koordinaten ihre eindeutige Darstellung in einem bestimmten Punkt innerhalb der Dreiecksfläche ABC. Beispielsweise kann in Figur 1 der Punkt P nur ein Gemisch von folgender Zusammensetzung bedeuten: 60 Gewichtsteile NaCl + 20 Gewichtsteile HCl + 20 Gewichtsteile H₂O. Eine „Lösung“ von der Zusammensetzung des Punktes P ist allerdings nicht denkbar, denn

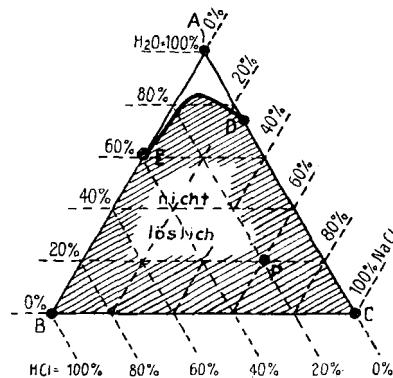


Fig. 1. Dreistoff-Gemisch von Natriumchlorid, Wasser und Salzsäure.

soviel Kochsalz kann sich in so wenig Wasser nicht lösen. Dasselbe gilt offenbar auch für alle übrigen Punkte, die innerhalb des durch BCD E begrenzten gestrichelten Teilfeldes liegen. Die wirklichen Lösungen, wie sie als Sperrflüssigkeiten in Betracht kämen, können nur innerhalb der oberen Dreiecksspitze AED liegen, welche in Fig. 3 in vergrößertem Maßstabe wiedergegeben ist. Da nämlich auf der Linie AC (Wasser-Kochsalz) alle denkbaren Mischungen zwischen reinem Wasser und reinem Kochsalz, auf der Linie AB (Wasser-Salzsäure) dagegen alle denkbaren Mischungen zwischen reinem Wasser und 100 %iger Chlorwasserstoffsäure liegen, und da ferner im ersten Falle die höchste Konzentration bei 26,4 % NaCl (Punkt D!), im zweiten Falle die höchste Konzentration bei 39,1 % HCl (Punkt E!) zu suchen ist, können nur die oberhalb der Trennungslinie DE gelegenen Zusammensetzungen wirklichen, als Sperrflüssigkeit brauchbaren Lösungen entsprechen. Die Trennungslinie DE, die das Feld der löslichen vom Felde der nicht löslichen Verbindungen scheidet, ist aber nicht geradlinig, sondern stellt eine Kurve dar, deren Lage für die vorliegende Unter-

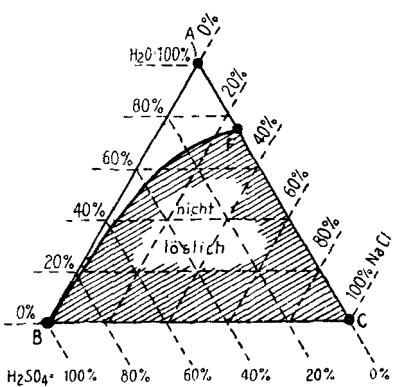


Fig. 2. Dreistoff-Gemisch von Natriumchlorid, Wasser und Schwefelsäure.

suchung bekannt sein muß. Der Verlauf dieser Kurve ist mit einigen wenigen Versuchen sofort ermittelt. Man braucht nur einige reine wässrige Lösungen von Kochsalz von verschiedener aber bekannter Konzentration solange mit konzentrierter Salzsäure aus einer Meßbürette unter gleichzeitiger Kühlung zu versetzen, bis eine Trübung durch ausgefälltes Natriumchlorid eintritt. Nachträglich

¹⁾ Vgl. Brunck-Winklers Lehrbuch der techn. Gasanalyse. Vierte Aufl. 1919, S. 234.

²⁾ Hoffmann, Z. ang. Ch. 35, 325 [1922].

berechnet man, welche prozentische Zusammensetzung die betreffende Lösung im Augenblick der beginnenden Trübung hatte und kennzeichnet den dieser Zusammensetzung entsprechenden Punkt innerhalb des Feldes A B C. Die Verbindungslinie mehrerer so gefundener Punkte ist dann die Kurve D E.

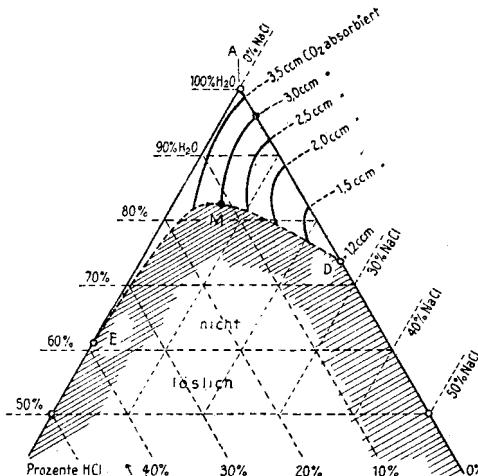


Fig. 3. Löslichkeit von Kohlensäure in wässrigen Lösungen von Natriumchlorid und Salzsäure.

Nach Ermittlung der Kurve D E wurden innerhalb des durch sie abgeschnittenen Dreiecksfeldes A D E (Fig. 3) eine kleine Anzahl Punkte in annähernd gleichmäßiger Verteilung ausgewählt und gemäß der durch ihre Koordinaten gekennzeichneten prozentischen Zusammensetzung entsprechende Lösungen aus Kochsalz, Wasser und Salzsäure hergestellt. Je 10 ccm einer jeden dieser Lösungen wurden in der weiter oben beschriebenen Weise mit einem 50 %igen Gemisch von Luft und Kohlensäure in innige Berührung gebracht und jeweils die Anzahl ccm Gas gemessen, die hierbei von den 10 ccm Flüssigkeit absorbiert worden waren. Die erhaltenen Absorptionswerte in ccm Kohlensäure wurden bei jedem zugehörigen Punkte des Feldes A D E daneben geschrieben, die Zwischenwerte auf dem üblichen zeichnerischen Wege ergänzt, und schließlich alle gleichhohen Zahlenwerte (z. B. 3,0 ccm CO_2) durch je eine gemeinsame Kurve (z. B. M N) miteinander verbunden.

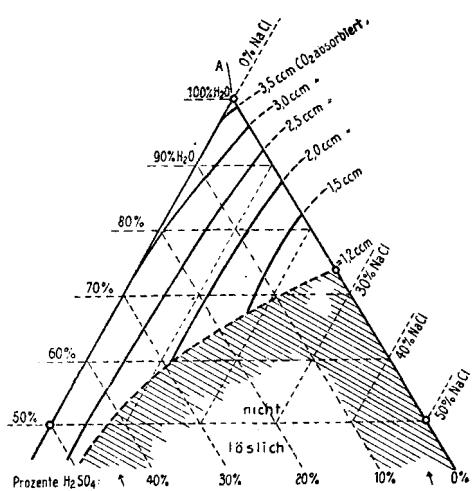


Fig. 4. Löslichkeit von Kohlensäure in wässrigen Lösungen von Natriumchlorid und Schwefelsäure.

Genau in der gleichen Weise wurden entsprechende Versuche mit Kochsalzlösung unter Zusatz von Schwefelsäure durchgeführt, und das Ergebnis in den Figg. 2 und 4 niedergelegt. Hier ergibt sich ein anderes Bild schon deshalb, weil 100 %ige Schwefelsäure in wasser-

freiem Zustande als Flüssigkeit bestehen kann und infolgedessen die Kurve, die das Feld des Nichtlöslichen vom Feld des Löslichen trennt, von F aus bis zur Dreiecksspitze B verläuft.

Die Kurvenscharen der Figg. 3 und 4 lehren nun das folgende: 1. Die Löslichkeit von Kohlensäure ist in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure fast ebenso groß wie in reinem Wasser. Ein Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure zu gasanalytischem Sperr w a s s e r ist also zwecklos. 2. Die Löslichkeit von Kohlensäure in wässrigen Lösungen von Natriumchlorid nimmt mit zunehmendem Natriumchloridgehalt ziemlich gleichmäßig ab, ganz gleichgültig, ob im übrigen Schwefelsäure zugegen ist oder nicht. Ein Zusatz von Schwefelsäure zu einer aus Kochsalzlösung bestehenden gasanalytischen Sperrflüssigkeit ist also zwecklos. 3. Die Löslichkeit von Kohlensäure in wässrigen Lösungen von Natriumchlorid nimmt, wenn man bei Aufrechterhaltung desselben Natriumchloridgehaltes einen Teil des Wassers durch Salzsäure ersetzt, nur noch zu. Ein Zusatz von Salzsäure zu einer aus Kochsalzlösung bestehenden gasanalytischen Sperrflüssigkeit ist also nicht nur zwecklos, sondern sogar schädlich.

Ich verwende daher als gasanalytische Sperrflüssigkeit grundsätzlich eine (wegen der Gefahr des Auskristallisierens) nicht völlig konzentrierte Lösung von 22 G. T. chemisch reinem Natriumchlorid in 78 G. T. Wasser, ohne jeden Säurezusatz. Die Verwendung von chemisch reinem Natriumchlorid an Stelle des Kochsalzes des Handels empfiehlt sich, weil Kohlensäure darin im Verhältnis von etwa 14 : 15 weniger löslich ist als in einer gleichstarken Kochsalzlösung.

Die vorstehend empfohlene Sperrflüssigkeit ziehe ich einem „gesättigten Sperrwasser“ bei weitem vor, was an anderer Stelle³⁾ näher begründet werden soll.

Zusammenfassung:

Die Verwendung von verdünnten Säuren als gasanalytische Sperrflüssigkeit bietet ebenso wie der Zusatz von Säuren zu Kochsalzlösungen keinerlei Vorteil gegenüber der Verwendung reiner Kochsalzlösung; ein Zusatz von Salzsäure zu der als Sperrflüssigkeit bewährten Kochsalzlösung ist sogar schädlich. [A. 167.]

Der Nachweis und die Bestimmung von Cocosfett und Milchfett in Kakaofett.

Von Dr. J. KUHLMANN und Dr. J. GROSSFELD, Recklinghausen.
(Eingeg. 5.9. 1925.)

Verfälschungen von Kakaobutter und Schokoladenzubereitungen des Handels durch Zusatz von Cocosfett sind nicht selten. Ihr Nachweis, besonders, wenn es sich um geringere Zusätze handelt, ist wegen der vorkommenden natürlichen Schwankungen der Kennzahlen von reiner Kakaobutter nach den bisherigen Methoden weniger sicher, besonders auch dann, wenn das betreffende Kakaofett auch noch Milchfett enthält.

Nun haben vor kurzem S. H. Bertram, H. G. Bos und F. Verhagen¹⁾ ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Cocos- und Milchfett in Margarine ausgearbeitet und veröffentlicht, das anscheinend allen bisherigen wesentlich überlegen ist. Es zeichnet sich im besonderen durch große Sicherheit in der Ausführung und in der Auswertung der Ergebnisse aus und

³⁾ Hoffmann, Gasanalytische Sperrflüssigkeiten; erscheint in Zeitschrift Feuerungstechnik voraussichtlich Januar 1926.

¹⁾ Ztschr. d. Öl- u. Fettindustrie 44, 445—447 u. 459 bis 461 [1924].