

160. C. A. Rojahn: Die Beeinflussung der quantitativen Glycerin-Bestimmung nach der Zeiselschen Isopropyljodid-Methode durch die Anwesenheit von Trimethylenglykol.

[Aus dem Wissenschaftl. Laborat. des Militärversuchsamtes Berlin.]

(Eingegangen am 15. Mai 1919.)

Die Isopropyljodid-Methode¹⁾ wurde seinerzeit für die Bestimmung von Gärungsglycerin (Protol-Glycerin) in Vorschlag gebracht und lange Zeit angewandt, da die Oxydationsmethode mit Bichromat bei Schlemphen und Würzen nicht zuverlässig erschien. Außer dem Glycerin entstehen nämlich bei der Gärung noch unermittelte, bei der Präparation mit Bleiacetat nicht entfernbare oxydable Nebenprodukte.

Der Anwendung der Jodid-Methode schien dagegen nichts im Wege zu stehen, da von den Entdeckern der Methode selbst, S. Zeisel und R. Fanto, nachgewiesen war, daß auch bei Gegenwart verschiedener Begleitsubstanzen, wie sie z. B. im Wein vorhanden sind (Schwefelverbindungen, Äthylalkohol und dessen Homologe, flüchtige und nichtflüchtige Ester, Acetal, Vanillin, Fett und unter Umständen Mannit) bei geeigneter Vorbereitung des Analysenmaterials die Jodid-Methode bei der Glycerin-Bestimmung gute Resultate gibt²⁾. Als sich neben dem Glycerin auch die Anwesenheit eines zweiwertigen Glykols, des Trimethylenglykols, in den Protol-Schlemphen herausstellte, mußte die Vermutung nahe liegen, daß ein dem Glycerin chemisch so verwandter Körper sich auch bei der Jodid-Bestimmung analog verhalten werde.

Daraufhin wurde von mir und anderen Versuchsanstellern im Militärversuchsamte wiederholt reinstes Trimethylenglykol, das durch Verseifung des, aus ω, ω' -Dibrom-propan gewonnenen, Trimethylenglykol-diacetats hergestellt war, auf Jodsilber-Abscheidung im Zeiselschen Apparat geprüft und stets gefunden, daß unter Einhaltung der bei der Glycerin-Bestimmung sonst üblichen Bedingungen (Ölbad-Außentemperatur 120—125°) keine Jodsilber-Abscheidung stattfand. Erst bei Steigerung der Temperatur über 125—130° und bei längerem und schnellerem Durchleiten von Kohlensäure zeigten sich Spuren von Jodsilber, die in einigen Fällen 3—4% Glycerin vortäuschten.

Bei oberflächlicher Beurteilung dieser Versuche erschien es demnach durchaus möglich, bei peinlicher Einhaltung der Bedingungen,

¹⁾ Apparat: Zeiselscher Methoxylbestimmungsapparat.

²⁾ Ztschr. f. d. landwirtschaftl. Versuchswesen in Österreich 5, 729 [1902]; Fr. 42, 549 [1903].

in den Schlempen wirklich, oder doch in der Hauptsache, nur das Glycerin zu bestimmen.

Erst als Gemische von reinem Glycerin und Trimethylenglykol in derselben Weise untersucht wurden, stellte es sich heraus, daß trotz größter Sorgfalt keine übereinstimmenden Zahlen zu erhalten waren, daß vielmehr die Jodidwerte (J.-W.) bedeutend höher lagen, als die des benutzten Glycerins.

Auch war, wie aus der Tabelle I, die eine Auswahl von 60 Ergebnissen bietet, hervorgeht, keinerlei Gesetzmäßigkeit bei den Zahlen zu erkennen.

Auch eine Änderung der Temperatur und der Dauer des CO₂-Durchleitens hatte keinen besseren Erfolg.

Tabelle I.

J.-W. des Ausgangsmaterials (reinstes Fettglycerin) 93.8%.

Temperatur ¹⁾	Dauer der Analyse in Stdn.	Angewandte		Prozent-Gehalt des Gemisches an Trimethylenglykol	Gef. AgJ	Gef. J.-W., auf das angewandte Glycerin bezogen	Differenz zwischen dem gef. J.-W. und dem des Ausgangsmaterials
		Glycerin- menge	Tri- methyl- glykol- menge				
		g	g		g		
— 120°	4	0.1	0.05	33.3	0.2699	105.8	12.0
— 125°	3	»	»	»	0.2575	100.9	7.1
120—125°	3½	»	»	»	0.2742	107.5	13.7
125—130°	5½	»	»	»	0.3190	125.1	31.3
— 120°	4	0.096	0.004	4.0	0.2506	100.02	6.22
120—125°	3½	»	»	»	0.2512	102.6	8.8
110—115°	3	»	»	»	0.2475	101.1	7.3
»	4½	»	»	»	0.2774	113.3	19.5
115—120°	4	»	»	»	0.2938	120.0	26.2
120—125°	3½	»	»	»	0.2817	115.05	21.25
115—120°	4	»	»	»	0.2666	108.88	15.05
»	3	0.098	0.002	2.0	0.2581	103.3	9.5
125—130°	3	»	»	»	0.2476	99.06	5.3
120—125°	3½	»	»	»	0.2428	97.14	3.34
125—130°	5	»	»	»	0.2684	107.35	13.55

Da, wie ersichtlich, auf diese Weise keine Klärung der Sachlage erreicht werden konnte, wurden die Versuche in anderer Art angestellt.

Im Laufe früherer Untersuchungen wurde im Militärversuchsamte festgestellt, daß bei destilliertem 100-proz. Fett-Glycerin, im Gegensatz zu dem durch Verseifung des Triacetins gewonnenen, die Resultate der Jodid-Methode, vielleicht durch die Gegenwart von Polyglycerinen, bis zu 6% niedriger als die »Oxydationswerte« waren.

Da es nun nicht ausgeschlossen war, daß während der Analyse, je nach den äußeren Bedingungen, wechselnde Mengen dieser Depression bewirkenden Verbindungen durch die Jodwasserstoffsäure aufgespalten werden, mußte von einem Glycerin ausgegangen werden, das wirklich 100% J.-W. ergab, und dann diesem eine bestimmte Menge Trimethylenglykol zugefügt werden.

Zu diesem Zwecke wurde reines, im Hochvakuum destilliertes Fett-Glycerin durch Acetylierung mit besonders reinem Acetanhydrid und frisch geschmolzenem Natriumacetat in das Triacetin verwandelt und dann dieses fünfmal fraktioniert, wobei nur die bei 258° unter gewöhnlichem Druck übergehenden Anteile aufgefangen wurden.

Hiervon wurde mit Wasser eine Stammlösung angefertigt, die etwa 4.74 g Triacetin in 100 ccm, entsprechend etwa 2.0 g Glycerin, enthielt. 5 ccm (geeichte Pipette) wurden im Jodid-Apparat untersucht. Eine vorhergehende Verseifung erübrigt sich, da dieses während der Analyse durch die Jodwasserstoffsäure automatisch geschieht.

Es wurden folgende Zahlen erhalten:

Tabelle II.

Temperatur	Dauer der Analyse in Stdn.	Angew. Triacetin-menge g	Hieraus angew. Glycerin-menge g	Gef. AgJ g	Gef. Glycerin-menge g	Gef. Glycerin in % der angew. Menge
125—130°	3	0.24476	0.10331	0.2637	0.10339	100.08
»	3	»	»	0.2632	0.1032	99.89
»	3	»	»	0.2639	0.10347	100.15
»	3½	0.24473	0.1033	0.2636	0.10335	100.05
»	3½	»	»	0.2630	0.10312	99.85
»	3½	»	»	0.2632	0.1032	99.91

Mittelwert von 6 Bestimmungen 99.99%.

Das Triacetin entspricht also tatsächlich bei der Analyse einem 100-proz. Glycerin.

Nun wurden einer wäßrigen Triacetin-Lösung von bekanntem Gehalt wechselnde Mengen synthetisches reinstes Trimethylenglykol vom spez. Gew. 1.0573 zugesetzt und von den Lösungen wiederum je 5 ccm untersucht.

1. Analysenlösung: 4.9368 g Triacetin + 0.0516 g Trimethylenglykol in 100 ccm. 5 ccm (Faktor der Pipette = 1.007) = 0.10427 g Glycerin.

Das Gemisch, das sich errechnet aus dem Glycerin, welches dem Triacetin entspricht und dem zugefügten Trimethylenglykol, enthält 2.42% Trimethylenglykol.

Tabelle III.

1	2	3	4	5
Temperatur	Dauer der Analyse in Stdn.	Gef. Menge AgJ g	Entsprechend einem J.-W. (auf Glycerin berech- net) von %	Theoret. J.-W. ¹⁾
120—125°	3	0.2758	103.71	103.42%
»	»	0.2766	104.01	
»	»	0.2749	103.37	
125—130°	3 ¹ / ₂	0.2790	104.90	
»	»	0.2768	104.08	
»	»	0.2776	104.38	

Mittelwert von 6 Bestimmungen 104.07%.

2. Analysenlösung: 4.9026 g Triacetin + 0.1003 g Trimethylenglykol zu 100 ccm. 5 ccm (Pip.-Fakt. = 1.007) = 0.10275 g Glycerin. Das Gemisch enthält 4.62% Trimethylenglykol²⁾.

Tabelle IV.

(Bezeichnung der Kolonnen wie in Tabelle III.)

1	2	3	4	5 ¹⁾
120—125°	3	0.2734	(104.32)	106.56%
»	»	0.2773	105.80	
125—130°	»	0.2803	106.90	
»	»	0.2785	106.30	
»	»	0.2797	106.72	
»	»	0.2794	106.61	

Mittelwert von 5 Bestimmungen 106.46%.

3. Analysenlösung: 4.9510 g Triacetin + 0.1518 g Trimethylenglykol zu 100 ccm. 5 ccm (Pip.-Fakt. = 1.007) = 0.10377 g Glycerin. Das Gemisch enthält 6.77% Trimethylenglykol²⁾.

Tabelle V.

1	2	3	4	5 ¹⁾
125—130°	3	0.2816	106.40	109.61%
»	3 ¹ / ₂	0.2887	109.08	
»	3	0.2806	106.00	
»	3	0.2870	108.44	
130	3 ¹ / ₂	0.2951	111.50	
bis 135	3	0.2978	112.50	

Mittelwert von 6 Bestimmungen 108.98%.

¹⁾ Erklärung zu Spalte 5 siehe weiter unten.

²⁾ Siehe Erklärung vor Tabelle III.

4. Analysenlösung: 5.1522 g Triacetin + 0.2011 g Trimethylenglykol zu 100 ccm. 5 ccm (Pip.-Fakt. = 1.007) = 0.10799 g Glycerin. Das Gemisch enthält 10.66% Trimethylenglykol¹⁾.

Tabelle VI.

1	2	3	4	5 ²⁾
125—130°	3	0.2910	105.4	115.14%
»	»	0.2930	106.4	
»	3 ^{1/2}	0.2960	107.5	
120—135°	3	0.2970	107.8	
»	»	0.2997	108.8	
»	»	0.2994	108.7	
»	»	0.3004	109.1	
»	3 ^{1/2}	0.3056	110.95	

Mittelwert von 8 Bestimmungen 108.11%.

Bevor die Resultate aus den verschiedenen Tabellen verglichen werden, sei in wenigen Worten auf den Chemismus der Jodid-Methode und die Berechnung des theoretischen Jodidwertes eingegangen. Beim Behandeln von Glycerin mit konz. HJ entsteht bekanntlich nicht, wie zu erwarten wäre, das *symm.* Trijod-propan, sondern infolge Reduktion unter Jodabspaltung Isopropyljodid vom Sdp. 89.5°, während aus Trimethylenglykol in normaler Reaktion das *symm.* ω, ω' -Dijod-propan, $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{J}$, entsteht, das unter Zersetzung bei 227° siedet. Bei längerer oder stärkerer Einwirkung und offenbar erst bei Anwesenheit von größeren Mengen Trimethylenglykol in den Gemischen entsteht durch Reduktion Propan, wodurch die Differenz zwischen dem theoretischen und dem gefundenen J.-W. zu erklären sein dürfte.

Beide Körper, sowohl das Isopropyljodid, als auch das ω, ω' -Dijod-propan, haben eine genügend hohe Dampfspannung, um, verschieden leicht natürlich, mit Kohlensäure übergetrieben werden zu können.

Weil in dem einen Falle ein Körper mit 1 J, im andern mit 2 J entsteht, täuscht, vollständiges Übergehen des Dijod-propans vorausgesetzt, 1% Trimethylenglykol bei der Isopropyljodid-Methode 2.42% Glycerin vor.

Das Resultat würde daher bei einem Gemisch von Glycerin und Trimethylenglykol durch die Formel:

$$I. \quad a = g + (t \cdot 2.42)$$

ausgedrückt werden, worin a der durch die Jodsilber-Auscheidung ermittelte Prozentgehalt (auf Glycerin berechnet) bedeutet, g der wahre Glycerin- und t der Trimethylenglykol-Gehalt des Gemisches ist.

¹⁾ Siehe Erklärung vor Tabelle III.

²⁾ Erklärung zu Spalte 5 siehe weiter unten,

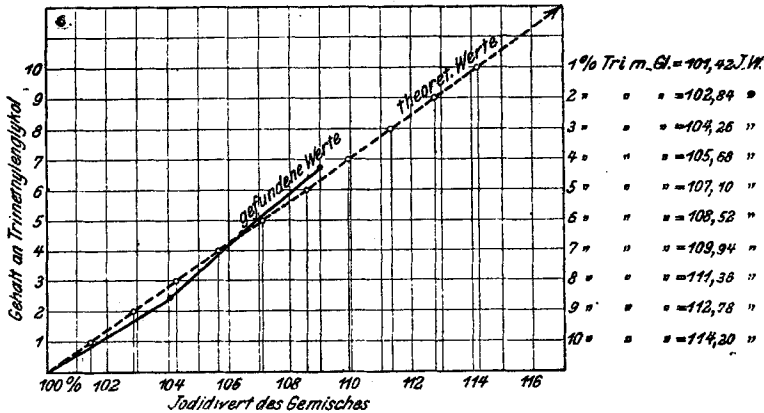
Der wahre Glycerin-Gehalt wäre also:

$$\text{II. } g = a - (t \cdot 2.42)$$

und der Trimethylenglykol-Gehalt:

$$\text{III. } t = \frac{a - g}{2.42}$$

In einem Koordinatensystem, auf dessen Ordinate der Trimethylenglykol-Gehalt des Gemisches in Prozenten und auf dessen Abszisse die durch die Formel I ermittelten J.-W. abgetragen sind, kann man mit Hilfe der Resultierenden die theoretischen Jodidwerte eines Glycerin-Trimethylenglykol-Gemisches von beliebigem Gehalt ablesen; vorausgesetzt natürlich, daß das Glycerin für sich den J.-W. 100% ergibt.



Trägt man in das System die durch die Versuche ermittelten J.-W. ein, so bemerkt man in der Tat bei vielen Werten, vor allem bei denen der Gemische mit wenig Trimethylenglykol, eine ziemliche Übereinstimmung mit dem theoret. J.-W. Mit andern Worten, in den meisten Fällen ist das aus dem Trimethylenglykol gebildete Dijodpropan fast quantitativ übergegangen. Diese Tatsache macht die Isopropyljodid-Methode unbrauchbar zur einwandfreien Beurteilung der Glycerin-Schlempen und -Würzen und des Dynamit-Glycerins, um so mehr, als es nicht ausgeschlossen ist, daß noch andere Substanzen anwesend sind, die auch den J.-W. beeinflussen. Deshalb verließ man denn auch während des Krieges diese Methode und begnügte sich mit der immerhin einen Anhalt gewährenden Oxydationsmethode und der für die Praxis wichtigsten Bestimmung des »destillierbaren Glycerins«.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, daß sich fast zu derselben Zeit, wo die Anfangsversuche dieser Arbeit angestellt wurden, die Firma E. Schering Protol-Abteilung, Berlin, mit ähnlichen Untersuchungen befaßte, die ebenfalls ergaben, daß die Jodidmethode bei Gegenwart von Trimethylenglykol nicht brauchbar sei.

Hrn. Prof. Lenze, Abteilungsvorstand im Militärversuchsammt Berlin, bin ich für seine Anregung und Förderung sehr zu Dank verpflichtet.

Frankfurt a. M., 8. Mai 1919.

161. J. Houben: Über Hochvakuum-Destillation.

[Aus dem Technolog. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. April 1919.)

Erdmann¹⁾ hat ein Verfahren angegeben, mit einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe Hochvakuum zu erzeugen, indem man den Destillationsapparat mit Kohlensäure füllt und diese durch flüssige Luft in einer Vorlage niederschlägt. Man erreicht so leicht Drucke von 0.2—0.3 mm Quecksilber, und der niedrigste von Erdmann erzielte Druck betrug sogar nicht mehr als 0.026 mm, welches also als Höchstzahl der Kohlendioxyd-Tension bei -190° angesehen werden muß.

Das Verfahren ist dem von Fischer und Harries²⁾ beschriebenen, das einer stark wirkenden Ölpumpe bedarf, in seiner Einfachheit bezüglich aller Stoffe überlegen, die bei der Destillation keine permanenten Gase oder leichtflüchtigen Substanzen entwickeln. Die von Krafft³⁾ vorgeschlagene Absorption des Kohlendioxyds durch Kalilauge unter Ersatz der flüssigen Luft durch Äther-Kohlensäure erscheint bei dem heutigen Verhältnis in der Zugänglichkeit beider Kühlmittel und der Bequemlichkeit ihrer Verwendung kaum als Vereinfachung der Erdmannschen Arbeitsweise, und die von Wohl⁴⁾ oder Schroeter empfohlene Benutzung der Blutkohle — die auch wieder mit flüssiger Luft gekühlt werden muß — dient mehr zur Erzeugung eines Kathoden-Vakuums.

Ein Übelstand bei dem Erdmannschen Verfahren ist die Nichtverhinderung des Siedeverzugs. Denn Tonstückchen und dgl. wirken im Vakuum nicht lange, und die Einschaltung einer Capillare

¹⁾ E. Erdmann, B. 36, 3456 [1903].

²⁾ E. Fischer und C. Harries, B. 35, 2158 [1902].

³⁾ F. Krafft, B. 37, 95 [1904]. ⁴⁾ A. Wohl, B. 38, 4149 [1905].