Wenn bei dieser Untersuchung der von mir*) bei der Bereitung des Amylglycerin's eingehaltene Weg befolgt würde, so dürfte sich bei der Einwirkung von essigsaurem Silberoxyd nach folgender Gleichung:

essigsaures Brompropylenglykol bilden, woraus durch Verseifen mit geschmolzenem und fein gepulvertem Kalihydrat Brompropylenglykol, und aus diesem dann durch weitere Einwirkung von Kali eine mit dem Glycerin identische oder, was wahrscheinlicher ist, isomere Verbindung von der Formel:

resultiren müsste.

Ueber die Werth- resp. Qualitätsbestimmung von Benzin, Anilin etc.

Von

H. Stöss.

In Band 2 auf Seite 357 dieser Zeitschrift ist eine Methode zur Werthbestimmung solcher Flüssigkeiten angegeben, deren Werth, resp. Qualität von ihren Siedepunkten abhängig ist, wie diess namentlich beim Benzin und Anilin, die jetzt so vielfach im Handel vorkommen, der Fall ist. Schon seit Jahren in der Lage fast täglich solche Bestimmungen machen zu müssen, will ich im Folgenden kurz die Art und Weise beschreiben, welche nach meinen Erfahrungen die zuverlässigsten Resultate gibt.

Der a. a. O. beschriebene Apparat erfüllt seinen Zweck ganz gut; indessen ist derselbe nicht in jedem Laboratorium vorhanden, auch scheint mir das Gefäss im Verhältniss zur Breite etwas zu hoch, und das Abzugsröhrchen zu enge zu sein. Ich bediene mich daher einer gewöhnlichen tubulirten Retorte von etwa 250 — 300 CC. Inhalt, in deren Tubulus ein Thermometer mittelst eines Korkes in der Höhe befestigt ist, dass der obere Rand des (länglichen) Quecksilbergeässes mit dem unteren Rande des Retortenhalses in gleicher Linie steht. Befindet sich der Tubulus ziemlich über dem Anfang des Re-

*) Sitzungsberichte der Kais. Akademie d. Wissenschaften in Wien. Bd. XLIV.

tortenhales, so steht dabei das Quecksilbergefäss etwa 1 Centimeter seitwärts von der Stelle, wo der Retortenhal von dem Bauch der Retorte abgeht, und wo die Dämpfe demnach ihren Abzug finden. Da ich zu einer Probe 100 Grm. Flüssigkeit verwende, so wird eine Retorte der oben angegebenen Grösse nur soweit davon gefüllt, dass das untere Ende des Thermometers $2\frac{1}{2}$ bis 3 Centimeter über dem Flüssigkeitsspiegel sich befindet. Es ist von Belang, dass das Thermometer immer möglichst genau dieselbe Stellung habe, denn stellt man es etwas höher oder tiefer, oder etwas näher oder weiter von der Wand der Retorte ab, so erhält man andere Resultate. Aus gleicher Ursache verwendet man am besten immer dieselbe Retorte oder eine ihr in der Form möglichst ähnliche.

Als Kühlapparat verwende ich eine gerade, etwa 1 Meter lange, $2\frac{1}{2}$ Centimeter weite Glasröhre, die an ihrem einen Ende bis zu einer Oeffnung von etwa 4—6 Mm. Durchmesser ausgezogen ist. Solche Glasröhren werden vielfach zu den s. g. Götting'schen Kühlern verwendet und sind überall zu haben. In das weite Ende des Kühlrohrs wird der Retortenhal ohne Lutum etc., höchstens mit einem Papierstreifen umwickelt, eingesteckt, so dass er etwa 20—25 Centimeter in die Röhre hineinreicht. Es ist bei Benzin, Anilin, Petroleum und ähnlichen Körpern, die hier besonders in Betracht kommen, nicht nöthig das Kühlrohr mit kaltem Wasser zu umgeben, da bei den angeführten Verhältnissen und Quantitäten die einfache Luftkühlung genügt, und der Apparat dadurch vereinfacht ist, auch sich der Gang der Destillation leichter verfolgen lässt.

Als Unterlage für die Retorte benutze ich eine runde Blechscheibe von 12 bis 15 Centimeter Durchmesser mit einer runden Oeffnung in der Mitte von etwa $4\frac{1}{2}$ bis 5 Centimeter Durchmesser. Ueber letztere decke ich ein feines Messingdrahtnetz und setzte darauf die Retorte. Der Zweck dieser Einrichtung ist zu bewirken, dass die der Flamme entströmenden heissen Gase möglichst von den Wänden der Retorte abgehalten werden, wo sie Dämpfe der siedenden Flüssigkeit etwas über ihren wirklichen Siedepunkt hinaus erhitzen können. Man bemerkt diesen Einfluss deutlich, wenn man 2 Destillationen derselben Flüssigkeit mit und ohne das untergelegte Blech macht.

Ist der Apparat so vorgerichtet, die Flüssigkeit eingefüllt und das Thermometer an seiner richtigen Stelle, so setzt man die Gas- oder Spirituslampe unter und gibt kräftige Hitze bis die ersten Dampfbläschen sich zu entwickeln beginnen. Nun mässigt man das Feuer und lässt so die Flüssigkeit ganz langsam zum vollen Sieden kommen.

Es dauert von diesem Zeitpunkt ab noch eine kleine Weile bis die ersten Tropfen kommen, da die Retortenwände erst durch die entwickelten Dämpfe erwärmt werden müssen; ebenso auch die Quecksilberkugel des Thermometers. Ist nun auf diese Weise die Destillation in Gang gekommen, so regulire man die Flamme so, dass die am Kühlrohre fallenden Tropfen sich etwa in Zwischenräumen von 1 Sekunde (eher etwas langsamer als rascher) folgen, und halte diesen Gang bis ans Ende der Destillation bei, zu welchem Behufe man zuletzt die Flamme etwas verstärken muss. Es ist von Belang, dass man die Destillationen immer möglichst gleich rasch gehen lasse, wenn man vergleichbare Resultate erhalten will, wesshalb man darauf achten muss, dass die Flamme der Lampe immer ruhig fortbrennt und nicht durch Zugluft etc. beunruhigt werde.

Hat man die oben erwähnte Blechscheibe unter der Retorte, so kann man bis auf einen Rückstand von 4 bis 5 Grm. abdestilliren; ohne eine solche sind die Resultate schon von der Zeit an unrichtig, wo 70 bis 80 Grm. übergegangen, also noch 20 bis 30 Grm. im Rückstande sind. Befolgt man alle oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln, so kann man bei einiger Uebung und bei Anwendung eines guten Thermometers, dessen Theilung nicht zu klein ist, leicht dahin kommen, dass die Resultate verschiedener Destillationen desselben Körpers bis auf $\frac{1}{2}$ bis 1 Procent stimmen.

Man bestimmt meistens wie viel Procente der Flüssigkeit bis zu einem bestimmten Temperaturgrade übergehen, indem man, wenn das Thermometer diesen anzeigt, ein anderes Gefäss unterstellt, so die verschiedenen Parteen trennt und sie dann wägt. Hierbei halte ich den Zeitpunkt zum Wechseln der Gefässe fest, wo das Thermometer den betreffenden Grad eben überstiegen hat, so dass also Alles übergegangen ist, was bis dahin destillirt. Der kleine Fehler, welcher dadurch begangen wird, dass man den bestimmten Temperaturgrad um ein Geringes überstiegen hat, compensirt sich dadurch, dass die übergehenden Dämpfe eine kleine Weile gebrauchen bis sie den ganzen Weg durch das Kühlrohr zurückgelegt haben, so dass z. B. das Thermometer über 190° stehen muss, wenn die bei 190° übergegangenen Dämpfe condensirt in das untergestellte Gefäss tropfen.

Dass alle solchergestalt erhaltenen Resultate immer nur einen relativen Werth haben können, liegt in der Natur der Sache, indess genügt eine solche Werthbestimmung resp. Qualitätsbestimmung in den meisten Fällen und besonders dann, wenn man 2 Flüssigkeiten von gleicher Art und gleichen oder doch sehr ähnlichen Siedepunkten mit

einander vergleichen und ihre Identität bestimmen will. Anders gestaltet sich die Sache dagegen, wenn bei zwei sonst aus gleichartigen Bestandtheilen bestehenden Flüssigkeiten die relativen Mengen derselben in beiden sehr verschieden sind. Ein häufig vorkommender Fall möge diess als Beispiel erläutern.

Man habe ein Benzin gekauft, von dem bei einer nach der beschriebenen Methode ausgeführten Probedestillation 70 % bis 100° und der Rest bis 120° übergegangen ist, und habe für die unter 100° übergehenden Theile 35 Thlr., für die über 100° übergehenden 30 Thlr. pr. 100 Pf., also für 100 Pf. des Gemisches 0,70. 35 Thlr. + 0,30. 30 Thlr., zusammen 33½ Thlr. bezahlt. Es handele sich nun um die Werthbestimmung einer anderen Sorte, von der auf angegebene Weise destillirt 50 % bis 100° und der Rest bis 120° übergeht. Wollte man hierbei sogleich nach obiger Weise 0,50. 35 + 0,50. 30 Thlr. rechnen, so würde man einen nicht unbedeutenden Fehler begehen, da die im zweiten Benzin bis 100° übergehenden 50 % jedenfalls eine andere Zusammensetzung haben und mehr Körper enthalten werden, deren wirklicher Siedepunkt über 100° liegt als die aus dem ersten erhaltenen 70 %. Um einen richtigen oder doch fast richtigen Vergleich der beiden Benzinsorten zu haben, müsste man von der zweiten Benzinsorte ein gewisses Quantum (im vorliegenden Falle etwa 65 %) abdestilliren und dieses für sich einer neuen Probedestillation unterwerfen; fände man alsdann, dass von diesen 65 Theilen 46 bis 100° und die übrigen 19 bis 120° übergehen (was etwa der procentischen Zusammensetzung des ersten Benzins mit 70 und 30 % entsprechen würde), so könnte man ziemlich sicher annehmen, dass diese 46 Theile dieselbe Zusammensetzung haben wie die 70 % des ersten Benzins. Der Werth des zweiten Benzins würde sich dann durch die Rechnung 0,46. 35 Thlr. + 0,54. 30 Thlr. = 32,3 Thlr. ergeben.

Aus diesem Verhalten solcher gemischten Körper hat sich denn auch das folgende Verfahren zur Prüfung des in der Farbenfabrikation jetzt so massenhaft angewendeten Anilins des Handels (zur Unterscheidung von chemisch reinem Anilin vielfach Anilinöl genannt) entwickelt.

Man destillirt das zu untersuchende Anilinöl in der oben angegebenen Weise, indem man bei 185°, 190°, 195° und 200° (wenn es so weit geht) die Gefässe wechselt und die einzelnen Parteen wiegt; mit 2 Gefässen hat man zum Wechseln genug, indem man z. B. das von 190—195 Uebergewende wieder zu dem bis 185 Uebergewandenen laufen lässt u. s. w., wodurch nicht so viel in den Gefässen hängen

bleibt, als wenn man für jeden Theil ein besonderes Gefäss wählt. Sind z. B. bis 200° 95 % übergegangen, also (da 100 Grm. zur Probe genommen werden) 95 Grm., so bringt man diese auf's Neue in die Retorte und notirt einstweilen: über $200 = 5\%$. Man destillirt nun bis 195° , unterbricht und wägt den Rückstand in der Retorte oder berechnet ihn aus dem Destillat durch Abziehen desselben von den in die Retorte gegebenen 95 Grm.; es sei derselbe 15 Grm. Man notirt also von $195 - 200^{\circ} = 15\%$. Die überdestillirten 80 Grm. bringt man auf's Neue in die Retorte und destillirt bis 190° . Den Rückstand zu 30 Grm. angenommen, notirt man $190 - 195^{\circ} = 30\%$, — endlich destillirt man die erhaltenen 50 Grm. nochmals bis 185° , man bekomme 20 Grm. Destillat, also 30 Grm. Rückstand.

Die Zusammenstellung der Siedepunkte resp. der übergehenden Quantitäten würde dann bei obigem Beispiel folgende sein:

Ueber 200°	5 %
$195 - 200^{\circ}$	15 %
$190 - 195^{\circ}$	30 %
$185 - 190^{\circ}$	30 %
bis 185°	20 %.

Die bei einmaligem Destilliren und Fractioniren erhaltenen Zahlen werden von den auf diese Weise erhaltenen ziemlich abweichen, aber die letzteren werden, wenn man verschiedene Sorten Anilinöl verglichen will, viel sicherere Schlüsse ziehen lassen. Diese letztere Prüfungsmethode, die ich Redestillation nennen will, ist leider etwas umständlich; hat man indessen einmal eine grössere Reihe von Anilinuntersuchungen gemacht und dabei jedesmal die Resultate des Fractionirens und der Redestillation nebeneinanderstehend notirt, so wird man bald die Redestillation nicht mehr nöthig haben, denn zwei Anilinsorten, die beim Fractioniren ganz gleiche Resultate gegeben haben, geben solche auch bei der Redestillation.

Dabei möchte ich zum Schlusse noch bemerken, dass man bei Anilinuntersuchungen sich nicht auf die Siedepunkte allein verlassen kann, sondern dabei auch das specifische Gewicht möglichst genau bestimmen muss, sonst könnte man sehr verschiedene Qualitäten für gleich halten.

Möchte es bald gelingen, eine andere zuverlässigere Methode für die Bestimmung der Qualität eines Anilinöls aufzufinden.