

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1905. Heft 10.

Alleinige Annahme von Inseraten bei der Annoncenexpedition von August Scherl G. m. b. H., Berlin SW. 12, Zimmerstr. 37—41

sowie in deren Filialen: **Breslau**, Schweidnitzerstr. Ecke Karlstr. 1. **Dresden**, Seestr. 1. **Elberfeld**, Herzogstraße 38. **Frankfurt a. M.**, Zeil 63. **Hamburg**, Alter Wall 76. **Hannover**, Georgstr. 39. **Kassel**, Obere Königstr. 27. **Köln a. Rh.**, Hohestr. 145. **Leipzig**, Königstr. 33 (bei Ernst Keils Nchf., G. m. b. H.). **Magdeburg**, Breiteweg 184, 1. **München**, Kaufingerstraße 25 (Domfreiheit). **Nürnberg**, Kaiserstraße Ecke Fleischbrücke. **Stuttgart**, Königstr. 11, 1. **Wien I**, Graben 28.

Der Insertionspreis beträgt pro mm Höhe bei 45 mm Breite (3 gespalten) 15 Pfennige, auf den beiden äußeren Umschlagseiten 20 Pfennige. Bei Wiederholungen tritt entsprechender Rabatt ein. Beilagen werden pro 1000 Stück mit 8.— M für 5 Gramm Gewicht berechnet; für schwere Beilagen tritt besondere Vereinbarung ein.

## INHALT:

W. Fahrion: Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1904 369.

F. Raschig: Phosphorsäurebestimmung 374.

W. Hess: Das Meyersche Tangentialsystem für Schwefelsäurefabrikation 376.

Tentelweische chem. Fabrik: Zur Geschichte des Schwefelsäure-Kontaktverfahrens in Rußland mit einer Nachschrift der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik 379.

## Referate:

Teerdestillation; organische Halbfabrikate und Präparate 381.

## Wirtschaftlich-gewerblicher Teil:

Tagesgeschichtliche und Handelsrundschau: Neu-York. Ein- und Ausfuhr der Vereinigten Staaten; — Zollentscheidungen; — United Gas- & Coke-Company; — American Cement Company; — Export von raffiniertem Zucker nach England; — Alkoholreiche Patentmedizinen 388; — Mexiko; — Der Fall River Streik; — Brikettierungsverfahren von Edison; — Der Weltbedarf an Aluminium; — Die Amerikanische Industrie; — Der größte Gasbehälter; — Kautschuk; — Das mechanische Wärmeäquivalent; — Ausstellung der Goldschmidt Thermit Company; Wien 389; — Aus dem Vertrag mit Österreich-Ungarn; — Bestimmungen für den Preisbewerb des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes; — Das Städtische höhere technische Institut zu Cöthen; — Handelsnotizen 390; — Dividenden; — Personalnotizen; — Neue Bücher 391; — Bücherbesprechungen 392; — Patentlisten 394.

## Verein deutscher Chemiker:

Bezirksverein Hannover; — Märkischer Bezirksverein: Dr. Köthner: Über das Atomgewicht des Jods; — Bezirksverein Mittel- und Niederschlesien 398; — Oberrheinischer Bezirksverein (Ortsgruppe Darmstadt); — Bezirksverein Sachsen-Thüringen (Ortsgruppe Dresden): R. Möhlau: Die Beziehungen zwischen der Konstitution organischer Farbstoffe und ihrem Färbevermögen gegenüber oxydischen Beizen; — Württembergischer Bezirksverein: Dr. Bu-jard: Die Naphtalinplage in den Leuchtgasleitungen 399; — Pyrotechnische Scherzartikel; — J. Schmidt: Wichtiges aus der synthetischen Chemie der Neuzeit; — Hugo Kauffmann: Die Tantallampe.

## Die Fettanalyse und die Fettchemie im Jahre 1904.

Von Dr. W. FAHRION.

(Eingeg. d. 6.2. 1905.)

Wie gewöhnlich, liegt der Schwerpunkt der im letzten Jahre erschienenen Arbeiten auf dem analytischen Gebiet. Die Prüfung der Speisefette ist eine schwierige Aufgabe, der Fälscher ist dem Chemiker voraus, und das Bestreben des letzteren geht dahin, die seitherigen Untersuchungsmethoden zu verfeinern und neue zuverlässige Methoden aufzufinden. Eine Anzahl weiterer Veröffentlichungen bezieht sich auf die Fettindustrie. Rein wissenschaftliche Arbeiten sind, abgesehen von denjenigen physiologischen Inhalts, nur wenig erschienen, und es kann nicht behauptet werden, daß eine der im letzten Jahresbericht aufgeführten noch offenen Fragen im abgelaufenen Jahr ihre Lösung gefunden hätte.

## Literatur.

Der 4. Auflage unseres deutschen „Benedikt-Ulzer“ ist im vorigen Jahre die 3. Auflage des entsprechenden englischen Werks von J. Lewkowitsch<sup>1)</sup> gefolgt.

<sup>1)</sup> Chemical Technology and analysis of oils, fats and wares. London 1904, Macmillan and Co. Seit kurzer Zeit ist das Buch auch in deutscher

Während die beiden ersten Auflagen Bearbeitungen — allerdings sehr freie und teilweise stark vermehrte — der entsprechenden Auflagen von Benedikt waren, ist die dritte nicht nur ein selbstständiges Werk, sondern auch durch einen zweiten Band zu einer chemischen Technologie der Fette und Wachse erweitert. Schon der letztere Umstand macht das Buch auch für deutsche Verhältnisse bedeutungsvoll, weil es uns an einem modernen Werk über den obigen Gegenstand fehlt: Die letzte Auflage von Schädlers Technologie der Fette und Erdöle datiert aus dem Jahre 1892. Der im ersten Band des „Lewkowitsch“ untergebrachte analytische Teil läßt — in einem gewissen Gegensatz zum „Benedikt-Ulzer“ — durchweg eine strenge Kritik, ein Ausmerzen veralteter und unzuverlässiger, ein rein sachliches Einschätzen der bleibenden Methoden erkennen. Niemand ist zu einer derartigen Kritik berechtigter als gerade Lewkowitsch, welcher auf mehrere Jahrzehnte einer, speziell der technischen und analytischen Fettchemie gewidmeten Tätigkeit zurückblickt und heute unbestritten die erste Autorität auf diesem Gebiete ist. Andererseits ist Übersetzung zu haben. Braunschweig 1905, Fr. Vieweg & Sohn.

naturgemäß jede Kritik bis zu einem gewissen Grade subjektiv, L. selber bezeichnet die seinige in der Vorrede als „somewhat free“, und es ist daher begreiflich, daß die deutschen Fettchemiker mit L. nicht in allen Punkten einverstanden sein werden. Ebenso begreiflich ist es, daß die englischen und amerikanischen Fachgenossen bei L. mehr zu Worte kommen, als bei „Benedikt-Ulzer“. Seinen Zweck, „dem analytischen und technischen Chemiker Anleitung und Hilfe zu bieten“, hat L. zweifellos in so vollkommener Weise erreicht, als es unter den heutigen Verhältnissen möglich ist. Zum mindesten gilt dies für den analytischen Teil, ein Gesamturteil über das rein Technologische ist schwierig angesichts des großen Umfangs der Fettindustrie, welche sich in eine Reihe einzelner Industrien gliedert (s. u.). Von demselben Autor sind erschienen: *Cantor lectures on oils and fats, their uses and applications*<sup>2)</sup>. In 4 Vorträgen gibt L. in gedrängter Kürze ein Bild von der gesamten Fettindustrie, wie aus folgender Inhaltsangabe hervorgeht:

I. Bereich der Fettindustrie. — Vorkommen der Rohmaterialien. — Moderne Fabrikationsmethoden. II. Reinigen. — Bleichen. — Demargarinieren. — Die Industrie der Speisefette und -öle, Butter- und Schmalzsurrogate. — Schokoladenfette. III. Brennöle. — Maleröle. — Schmieröle. — Geblasene Öle. — Gekochte Öle. — Firnisindustrie. — Linoleumindustrie. — Vulkanisierte Öle. — Türkischrotöle. — Neuere Theorie der Fettsplaltung. IV. Neuere Verseifungsprozesse. — Kerzenindustrie. — Seifenindustrie, Glycerinfabrikation. — Glyceringewinnung aus Seifenlaugen. Im Schlußwort der sehr lesenswerten Abhandlungen weist L. mit Stolz darauf hin, daß die englische Fettindustrie an der Spitze marschiere und diejenigen des Kontinents und Amerikas noch manches lehren könne, da sie auf durchaus wissenschaftlicher Grundlage ruhe. Wenn in England immer auf die hohen Dividenden der deutschen Teerfarbenfabriken hingewiesen werde, so werden dabei die hohen Erträge der englischen Kerzen- und Seifenfabriken übersehen. Während in der deutschen Seifenindustrie höchstens 10 oder 15 Chemiker tätig seien (? D. Ref.), existieren in England mehrere Seifenfabriken, von denen jede für sich eine größere Anzahl von Chemikern beschäftigt.

#### Fettextraktion, Fettbestimmung.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß bei der Fettextraktion das Lösungsmittel eine

wesentliche Rolle spielt, indem es häufig auch andere Substanzen (Wachse, Harze, usw.) aufnimmt. Am wenigsten ist dies der Fall beim Petroläther, und so ist es erklärlich, daß er z. B. zur Fettbestimmung in Ölkuchen<sup>3)</sup>, in Schokolade<sup>4)</sup> dem Äther vorgezogen wird. Von verschiedenen Seiten<sup>5)</sup> wird auch der Tetrachlorkohlenstoff empfohlen, welcher den Vorzug hat, nicht feuergefährlich zu sein. Die kurze und einfache Gottlieb-Röse'sche Methode zur Fettbestimmung in der Milch wurde mehrfach modifiziert<sup>6)</sup>. Wenn sie etwas höhere Resultate liefert, so liegt dies nach L. F. Rosengreen<sup>7)</sup> daran, daß das Lösungsmittel (Äther-Benzin) auch etwas Lecithin aufnimmt. Über die Acidbutyrometrie publizierten Gerber und Wieske<sup>8)</sup> eine Reihe praktischer Erfahrungen. J. van Haarst<sup>9)</sup> bleibt dabei<sup>10)</sup>, daß die Anwendung des Amylalkohols immer eine schwache Seite der Gerberschen Methode bleiben werde, worauf Gerber<sup>11)</sup> mitteilt, daß es ihm gelungen sei, den Amylalkohol entbehrlich zu machen. Schon im letzten Bericht wurde eine Milchfälschung erwähnt, darin bestehend, daß der Rahm entfernt und durch ein minderwertiges Fett ersetzt wird. Derartig gefälschte Milch scheint neuerdings öfter vorzukommen<sup>12)</sup>. Nach G. Quesneville<sup>13)</sup> läßt sich die Fälschung durch Benzol erkennen, welches die Fremdfette löst, die Butterzellen dagegen nicht angreift. Abgekürzte Methoden zur Bestimmung von Wasser und Fett in der Butter haben H. Kreis<sup>14)</sup> sowie R. M. Bird<sup>15)</sup> angegeben. Auch die Methode Gottlieb-Röse wird für die Fettbestimmung in der Butter empfohlen<sup>16)</sup>, ebenso für diejenige in Käse<sup>17)</sup>. Für letzteren Zweck eignet sich aber auch die etwas modifizierte Gerbersche Me-

<sup>3)</sup> Schindler und Waschata, Chem. Centralbl. 1904, II, 1171.

<sup>4)</sup> Steinmann, Chem.-Ztg. 1904, 1155.

<sup>5)</sup> Bryant, J. Am. Chem. Soc. 1904, 568; Bianchini, Chem. Centralbl. 1904, II, 376.

<sup>6)</sup> Popp, diese Z. 1904, 211; Dominikiewicz, Milch-Ztg. 1904, 711.

<sup>7)</sup> Milch-Ztg. 1904, 237.

<sup>8)</sup> Milch-Ztg. 1904, 37, 273, 321.

<sup>9)</sup> Diese Z. 1904, 1212.

<sup>10)</sup> Vgl. den letztjährigen Bericht, diese Z. 1904, 810.

<sup>11)</sup> Ref. Chem.-Ztg. 1904, 952.

<sup>12)</sup> Vgl. Chem. Centralbl. 1904, II, 839.

<sup>13)</sup> Monit. scientif. 1904, 717.

<sup>14)</sup> Chem.-Ztg. 1904, 952.

<sup>15)</sup> J. Am. Chem. Soc. 1904, 818.

<sup>16)</sup> A. Hesse, Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1904, 673.

<sup>17)</sup> M. Siegfeld, diese Z. 1904, 960; H. L. Visser, Chem. Centralbl. 1904, I, 1538.

<sup>2)</sup> Vom Verf. gütigst übersandt. Druck von William Trousce, London E. C.

thode<sup>18)</sup>, oder nach vorsichtigem Trocknen, einfaches Extrahieren mit Petroläther<sup>19)</sup>. Auch zur Fettbestimmung in Fleisch und Fleischwaren kann nach T. Kita<sup>20)</sup> die Gerbersche Methode dienen. Über die Bestimmung des Lecithins in Pflanzen hat E. Schulze<sup>21)</sup> gearbeitet.

#### Physikalische Konstanten.

Die von Liebreich<sup>10)</sup> als Kerzenmaterial vorgeschlagenen Anilide sollen in Gemischen mit Paraffin dessen Schmelzpunkt beträchtlich erhöhen, was E. Gräfe<sup>22)</sup> bestreitet, L. Spiegel<sup>23)</sup> aber aufrecht hält. Ersterer macht auch darauf aufmerksam, daß Kompositionskerzen (aus  $\frac{2}{5}$  Paraffin,  $\frac{1}{5}$  Stearin) infolge ungleicher Abkühlung an verschiedenen Stellen einen stark schwankenden Stearingehalt zeigen können. Über das Refraktometer und seine Verwendung bei der Untersuchung von Fetten, Ölen, Wachs und Glycerin schrieb Utz<sup>24)</sup> einen längeren Aufsatz, an dessen Schluß die gesamte einschlägige Literatur zusammengestellt ist. F. E. Thorpe<sup>25)</sup> hat einen einfachen Thermostaten für die refraktometrische Öluntersuchung konstruiert. Ein Spezialthermometer ist nach K. Farnsteiner<sup>27)</sup> für obigen Zweck nicht zu empfehlen, ein gewöhnliches Thermometer mit einer Korrektortabelle gibt bessere Resultate. Leach und Lythgoe<sup>28)</sup> finden, daß die durch Temperaturdifferenzen bedingte Änderung des Brechungsindex keine Konstante ist. Beim Zeißschen Butterrefraktometer beträgt z. B. die Korrektur für 1° zwischen 0 und 10° 0,46, zwischen 90 und 100° aber 0,66 Skalenteile. Zur Vermeidung der Umrechnung benutzen sie einen kleinen Apparat in Form der Rechenschieber. M. A. Rakusin<sup>29)</sup> prüfte eine Reihe von Pflanzenölen auf ihre optische Aktivität. Nur Reseda-, Jasmin- und besonders Lorbeeröl zeigen eine in Betracht kommende Ablenkung. M. Pleißner<sup>30)</sup> hat die relative innere Reibung von Speisefetten und -ölen mit Hilfe des Ostwaldschen Zähigkeits-

messers bestimmt. Er findet nur geringe Unterschiede, glaubt aber, noch 20% Margarine in Butter nachweisen zu können. Die Fettsäuren zeigen nur eine etwa halb so große innere Reibung wie die Neutralfette. M. Tortelli<sup>31)</sup> empfiehlt einen besonderen kleinen Apparat, den Thermoleometer, für die Maumené-Probe. Er soll gestatten, Fälschungen von Olivenölen sehr rasch zu erkennen, indem jedes Öl einen ganz spezifischen Erhitzungsgrad zeigt, den es in Gemischen mit anderen Ölen beibehält. Mit Ausnahme des Rizinusöls kann man aus dem Erhitzungsgrad direkt auf die Jodzahl schließen. (Ähnliche Resultate hat Mitchell<sup>32)</sup> schon vor einigen Jahren erhalten. Da aber die Jodzahl zum Nachweis von Verfälschungen nicht immer genügt, so dürfte es sich mit der Maumenézahl ähnlich verhalten. D. Ref.).

#### Glycerin.

C. Stiebel<sup>33)</sup> hat für reine Glycerinlösungen ein dem Alkoholometer analoges Glycerinometer konstruiert. Auch in unreinen Glycerinlösungen kann häufig der Glyceringehalt aus dem spezifischen Gewicht ermittelt werden. Nach J. Fred Hinkley<sup>34)</sup> ist ein Gehalt des Glycerins an Fettsäuren nachteilig bei der Fabrikation von Nitroglycerin. Wie dieselben nachgewiesen werden, wird ausführlich dargelegt. Über den Nachweis von Arsen im Rohglycerin berichten Vizern und Guillot<sup>35)</sup>. R. Fanto<sup>36)</sup> hat nunmehr seine Methode der Glycerinbestimmung auch auf Fette: Schweinefett, Butterfett, Rindstalg, Olivenöl, Leinöl angewendet und gute Resultate erhalten, wenn nicht das Fett direkt, sondern die vom Alkohol befreite Glycerinlösung benutzt wurde (vergl. dagegen Lewkowitsch<sup>10)</sup>).

Säurezahl, Verseifungszahl, Hühnerzahl.

M. Kitt<sup>37)</sup> destilliert zur Gewinnung einer farblosen alkoholischen Lauge den Alkohol ohne jeden Zusatz. Die zuerst übergehenden Anteile werden verworfen, weil sie durch Alkali gelb gefärbt werden, wahrscheinlich infolge eines Gehaltes an Aldehyd. Thiele und Marc<sup>38)</sup> schlagen

<sup>18)</sup> P. Wieske, Milch-Ztg. 1904, 353.

<sup>19)</sup> B. Sjöllerna, Chem. Centralbl. 1904, I, 1538; J. B. Nagelvoort, daselbst 1234.

<sup>20)</sup> Ref. diese Z. 1904, 1763.

<sup>21)</sup> Chem.-Ztg. 1904, 751.

<sup>22)</sup> Chem.-Ztg. 1904, 240.

<sup>23)</sup> Chem.-Ztg. 1904, 464.

<sup>24)</sup> Ref. diese Z. 1904, 1112.

<sup>25)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 472.

<sup>26)</sup> Ref. diese Z. 1904, 1726.

<sup>27)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1904, 407.

<sup>28)</sup> J. Am. Soc. 1904, 1193.

<sup>29)</sup> Ref. Chem.-Ztg. 1904, 1254.

<sup>30)</sup> Ar. d. Pharmacie 1904, 24.

<sup>31)</sup> Chem. Centralbl. 1904, I, 1424.

<sup>32)</sup> Vgl. den Bericht für 1901, diese Z. 1902, 125.

<sup>33)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 674, 818.

<sup>34)</sup> Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 339.

<sup>35)</sup> Ann. chim. anal. 1904, 248.

<sup>36)</sup> Diese Z. 1904, 420.

<sup>37)</sup> Chem. Revue 1904, 173.

<sup>38)</sup> Z. öff. Chem. 1904, 386.

vor, zur Gewinnung einer haltbaren und farblos bleibenden alkoholischen Kalilauge das Ätzkali aus Kaliumsulfat und Barythydrat darzustellen. P. H. Conradson<sup>39)</sup> nimmt die Verseifung von Ölen in einem Kolben aus reinem Silber vor. G. Lunge<sup>40)</sup> hat wiederholt<sup>40)</sup> gezeigt, daß beim Arbeiten mit Phenolphthalein die Laugen völlig frei von Kohlensäure sein müssen. Der Umstand, daß neutrale alkoholische Seifenlösungen, wie sie z. B. bei Bestimmung der Verseifungszahl resultieren, in der Hitze Phenolphthalein röten, ist nach F. Goldschmidt<sup>41)</sup> entweder durch einfache Hydrolyse zu erklären, welche auch in alkoholischer Lösung stattfinden kann, oder durch den schwachen Säurecharakter des Phenolphthaleins, welches in der Hitze erfolgreich mit der Fettsäure um das Alkali konkurriert. Beim Abkühlen verschiebt sich der Gleichgewichtszustand wieder zu seinen Ungunsten. Bei rotgefärbten Lösungen soll an Stelle von Phenolphthalein vorteilhaft Azurphthalein<sup>42)</sup> als Indikator verwendet werden. Es ist in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich. Alkalische Lösungen färbt es blauviolett, durch Säuren werden sie mit deutlichem Umschlag entfärbt. J. Marcusson<sup>43)</sup> bestimmt die freien Fettsäuren in konsistenten Schmierfetten durch Erwärmen mit Benzin und 96%igem Alkohol, Zusatz von 50%igem Alkohol und Titrieren mit Natronlauge und Phenolphthalein. Zur Bestimmung des Wassers werden die Schmierfette mit Toluol destilliert. Im Destillat trennen sich Wasser und Toluol sehr rasch, und die Menge des ersteren kann direkt abgelesen werden. Juckenack und Pasternack<sup>44)</sup> weisen darauf hin, daß man aus der Literatur der letzten Jahre auf eine Abnahme der Verfälschungen von Speisefetten schließen könnte, daß dies aber ein Trugschluß wäre. Vielmehr genügt der übliche Gang der Handelsanalyse nicht, um Verfälschungen sicher nachzuweisen. Es müssen mehr Konstanten ermittelt werden, deren Vergleich erst ein richtiges Bild von der Zusammensetzung der Fette liefert. Vor allen Dingen sollten Menge und Molekulargewicht der flüchtigen und der nichtflüchtigen Säuren immer festgestellt werden. Verseifungstahl und Reichert-Meißl-Zahl stehen in einem engen Verhältnis.

<sup>39)</sup> J. Am. Chem. Soc. 1904, 672.

<sup>40)</sup> Diese Z. 1904, 199.

<sup>41)</sup> Chem.-Ztg. 1904, 302.

<sup>42)</sup> Ref. Augsb. Seifens.-Ztg. 1904, 398.

<sup>43)</sup> Mitt. a. d. Kgl. Materialprüfungsamt 1904, 48.

<sup>44)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1904, 193; diese Z. 1904, 689.

Die Differenz: R.-M.-Zahl-(Vers.-Zahl—200) ist annähernd 0, sie schwankt bei normalen Fetten zwischen +4,25 und —3,50. Verfälschungen der Butter mit Margarine oder Schweinefett ändern allerdings die genannte Differenz kaum, wohl aber solche mit Kokosfett. Das Molekulargewicht der nicht flüchtigen Fettsäuren ist für Butterfett 259,5—261,0, Kokosfett 208,5—210,5, Schweinefett, Gänsefett, Hammelfett, Margarine (ohne Kokosfett) 271,5—273,5, Rindsfett ca. 270, Baumwollsaamenöl, Sesamöl, Olivenöl 279—283. Beispielsweise kann Butter mit 10% Kokosfett ganz normale Werte für die Reichert-Meißl-Zahl, Verseifungszahl und Refraktionszahl liefern, aber aus den Molekulargewichten läßt sich die Verfälschung erkennen, ebenso ein Gehalt der Margarine an wenig Butter oder an Kokosfett.

#### Flüchtige Fettsäuren.

Die Methoden von Reychler<sup>32)</sup> und Wauters<sup>32)</sup> sind nach Untersuchungen von Ed. Polenske<sup>45)</sup> nicht zuverlässig. Er löst den wasserunlöslichen Anteil der flüchtigen Fettsäuren in Alkohol, titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n. alkoholischer Barytlösung und nennt die Anzahl der pro 5 g Butterfett verbrauchten cem „neue Butterzahl“. Der Wert dieser neuen Konstante beträgt beim Butterfett 1,3—3,5, beim Kokosfett 16,8—17,8. Nach Juckenack und Pasternack<sup>44)</sup> gibt die Methode bei genauer Einhaltung der Vorschrift gute Resultate, doch treten Verfälschungen der Butter mit Kokosfett in den Molekulargewichten der wasserlöslichen flüchtigen Fettsäuren noch deutlicher in die Erscheinung. Ein Nachteil der offiziellen Methode zur Bestimmung der R.-M.-Zahl ist, daß dabei nur ein Teil der flüchtigen Fettsäuren übergeht, und zwar beim Butterfett etwa 90%, beim Kokosfett nur etwa 37%, bei kokosfethaltigen Gemischen dagegen mehr, so daß z. B. bei Gemischen von Schweinefett und Kokosfett die gefundene R.-M.-Zahl beträchtlich höher ausfällt als die berechnete. Dieser Übelstand wird vermieden, wenn man das Molekulargewicht der wasserlöslichen flüchtigen Fettsäuren ermittelt. Zu diesem Zweck wird ein beliebiger Teil des filtrierten Destillats mit  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge neutralisiert und in einer Platinschale eingedampft. Gefunden für Butterfett 95—99, für Kokosfett 130—145. (Das Prinzip der vorstehenden Methode

<sup>45)</sup> Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1904, 273; diese Z. 1904, 721.

wurde von R. Henriques<sup>46)</sup> angegeben. Er fand für das Molekulargewicht der wasserlöslichen, flüchtigen Fettsäuren normaler Butter Werte von 94,2 bis 99,7, für dasjenige der nichtflüchtigen Fettsäuren solche von 258,0—263,0. Er machte auch darauf aufmerksam, daß die nichtflüchtigen Fettsäuren nicht im Trockenschrank bei 105—110° getrocknet werden dürfen, weil sonst ein zu hohes Molekulargewicht gefunden wird. D. Ref.). A. Segin<sup>47)</sup> hält die Methoden von Polenske, sowie von Juckenack und Pasternack für aussichtsreich. Er findet, daß die wasserlöslichen, flüchtigen Fettsäuren des Kokosfetts bedeutend leichter übergehen, als die wasserunlöslichen, und daß auch bei sehr oft wiederholter Destillation das Destillat immer wieder sauer wird. Das mittlere Molekulargewicht der wasserlöslichen Kokosfettsäuren wurde zu 114, das der flüchtigen wasserunlöslichen zu 163 ermittelt. Erstere würden somit in der Hauptsache aus Capronsäure, letztere aus Caprinsäure bestehen. Nach Ranwez (Löslichkeit der flüchtigen Fettsäuren in 60%igem Alkohol<sup>48)</sup>) lassen sich weniger als 30% Kokosfett in der Butter nicht nachweisen. Auch Muntz und Coudon<sup>49)</sup> haben die Reychlersche Methode in Einzelheiten abgeändert. Zur Zersetzung der Seifenlösung benutzen sie Phosphorsäure, zur Titration der flüchtigen Fettsäuren Kalkwasser. Das Verhältnis der wasserunlöslichen zu den wasserlöslichen flüchtigen Fettsäuren  $\times 100$  ist bei reinem Butterfett 10—15, bei Kokosfett 250—280. Die Verf. glauben, sogar bei Gegenwart von Margarine, noch 10% Kokosfett nachweisen zu können.

#### Jodzahl.

Henseval und Deny<sup>49)</sup> bestätigen, daß im Trockenschrank erlitzte Fettsäuren eine beträchtlich zu niedrige Jodzahl finden lassen, und empfehlen Trocknen im Vakuum bei niedriger Temperatur. Nach Juckenack und Pasternack<sup>41)</sup> laufen Refraktion und Jodzahl parallel, weil beide durch die ungesättigten Fettsäuren bedingt werden. Die refraktometrische Untersuchung erübrigt daher die Jodzahlbestimmung.

Daß verschiedene Beobachter für dieselbe Substanz noch ganz verschiedene Jodzahlen finden können, zeigt das Beispiel des Terpentins. Es fanden nämlich R. A. Worstall<sup>50)</sup> (nach Hübl, Mittel aus 55 Bestimmungen) 384 (berechnet für  $C_{10}H_{16}J_4$  373); L. Archbutt<sup>51)</sup> nach Wijs 320,9, nach Hanus 269,0—272,9, ferner nach Wijs je nach dem Jodüberschuß 288,9—305,2; T. F. Harvey<sup>52)</sup> nach Wijs 131,7—409,0; H. Ingle<sup>53)</sup> nach Hübl 374, nach Waller 242, nach Wijs 253 bzw. 355, je nachdem zuerst Jodkaliumlösung oder Wasser zugegeben wurde. Archbutt schließt aus den oben angeführten, sowie aus einer Reihe weiterer Versuche, daß die Methode Wijs höhere und unter sich besser übereinstimmende Zahlen liefert als die Methode Hanus, und daß daher die letztere zu verlassen sei. Anderer Ansicht ist A. Panchaud<sup>54)</sup>. Er wendet gegen die Methode Wijs ein, daß sie zu hohe Resultate gebe und Übung und Erfahrung voraussetze. Dagegen empfiehlt er die Methode Hanus und gibt eine Vorschrift zur Bereitung der Lösung aus Jod, Brom und Eisessig. Die Einwirkungs-dauer soll 15 Minuten betragen, ein blinder Versuch ist stets auszuführen. L. M. Tolman<sup>55)</sup> zieht wiederum die Methode Wijs vor (vgl. Tolman und Munson<sup>10)</sup>). Trotzdem sie nur 35% Jodüberschuß erfordert gegenüber 60—70% bei Hanus, gibt sie höhere Resultate. 30 Minuten Einwirkungs-dauer genügen bei beiden Methoden, dem Tetrachlorkohlenstoff ist Eisessig als Lösungsmittel vorzuziehen. Nach K. Dietrich<sup>56)</sup> stimmen die nach Wijs ermittelten Jodzahlen zwar unter sich gut überein, differieren aber bei Rizinusöl, Lebertran, Olivenöl, Olein stark mit den nach Hübl-Waller erhaltenen. Ein Übelstand der Methode Wijs ist auch die nur 10 Minuten währende Reaktion, weil sie nicht gestattet, eine größere Anzahl von Bestimmungen nebeneinander auszuführen. Andererseits will Bellier<sup>57)</sup> die Jodadditionsmethode noch weiter abkürzen. Er kombiniert zu diesem Zwecke die ursprüngliche Hüblsche mit der Hanusschen Methode, indem er nicht nur Brom und Jod, sondern auch Sublimat in Eisessig

<sup>50)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 1904, 302.

<sup>51)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 1904, 306, 414.

<sup>52)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 1904, 413.

<sup>53)</sup> J. Soc. Chem. Ind. 1904, 422.

<sup>54)</sup> Schweiz. Wochenschr. Chem. u. Pharm. 1904, 113.

<sup>55)</sup> J. Am. Chem. Soc. 1904, 813.

<sup>56)</sup> Chem. Revue 1904, 233.

<sup>57)</sup> Chem. Centralbl. 1904, I. 1027.

<sup>46)</sup> Chem. Revue 1893, 169.

<sup>47)</sup> Ar. d. Pharmacie 1904, 441; diese Z. 1904, 1762.

<sup>48)</sup> Chem. Centralbl. 1904, II, 1345.

<sup>49)</sup> Chem. Revue 1904, 44.

löst. Das Öl wird in einem Gemisch von Chloroform und Eisessig gelöst, welches ebenfalls mit Sublimat gesättigt ist. Zu dieser Lösung wird wässrige Jodkaliumlösung und unter Umschütteln tropfenweise die Brom-Jod-Lösung zugegeben, bis ein bestimmter Farbenton, gemessen an einer Vergleichslösung, erreicht wird. Noch weiter geht E. Milliau<sup>57)</sup>, indem er die Temperaturerhöhung mißt, welche bei Einwirkung der Jod- auf die Fettlösung eintritt, und welche unter Einhaltung bestimmter Bedingungen nahezu proportional der Jodzahl sein soll. (Letzteres klingt plausibel, da ja auch ein Zusammenhang zwischen Maumené- und Jodzahl bereits nachgewiesen wurde (s. o.). Ob aber die thermometrische Untersuchung an Genauigkeit die titrimetrische erreicht, muß fraglich erscheinen. D. Ref.). Eine wertvolle Arbeit über die Vorgänge bei der Chlorjodaddition verdanken wir H. Ingle<sup>58)</sup>. Sie bezweckt, die Jodzahlen auch für die organische Strukturchemie nutzbar zu machen, die erhaltenen Resultate sind aber auch für die Fettchemie von hohem Interesse und mag daher folgendes hier angeführt sein. Ein großer Überschuß von Chlorjod ist sowohl bei der Hüblschen als auch bei der Wijschen Lösung aus dem Grunde nötig, weil alle Reaktionen, welche bei Herstellung und Anwendung jener Lösungen stattfinden, stark umkehrbar sind. Bei der Hüblschen Lösung muß der Überschuß noch größer sein als bei der Wijschen, weil die Reaktion  $\text{HgCl}_2 + 2 \text{J}_2 = \text{HgJ}_2 + 2 \text{JCl}$  nie vollständig wird, es bleibt immer ein großer Teil des Jods frei. Die Konzentration des Chlorjods ist daher nie so groß wie bei Wijs, weshalb die letztere Lösung rascher wirkt und in manchen Fällen höhere Resultate liefert. In der Hübl-Wallerschen Lösung ist vermutlich eine sehr unbeständige Verbindung  $\text{ICl} \cdot \text{HCl}$  vorhanden. Nur wenn die Anziehung der Doppelbindung gegenüber  $\text{JCl}$  stärker ist, als des  $\text{JCl}$  gegen  $\text{HCl}$ , wird  $\text{JCl}$  addiert. Negative Gruppen in Verbindung mit den doppeltgebundenen Kohlenstoffatomen erniedrigen jene Anziehung, sie schützen die Doppelbindung gegenüber  $\text{JCl}$ . Die Stärke dieses Schutzes hängt von der Natur der negativen Gruppe ab. Ist letztere stark negativ, so absorbiert die Verbindung sogar aus der Wijschen Lösung kein  $\text{JCl}$ , wie z. B. Diphenylmaleinsäure. Die Wallersche Lösung setzt uns daher in den Stand, sogar verhältnismäßig schwach

negative Gruppen an der Doppelbindung zu erkennen. So absorbiert z. B. Eugenol aus der Hüblschen Lösung 6, aus der Wallerschen Lösung nur 2 Atome Jod. Daß die bei der Hüblschen Reaktion freierwerdende Säure nicht ein Produkt von Substitutionsprozessen ist, sondern durch die Einwirkung des Wassers auf die Jodchloride entsteht, konnte an dem Beispiel des Stilbens und Styrols experimentell gezeigt werden. An demselben Beispiel hatte Ingle schon früher gezeigt, daß die Jodchloride durch Einwirkung von Jodkalium auf ihre alkoholische Lösung reduziert werden und Jod abspalten. Um dies zu vermeiden, ist es nötig, vor der Jodkaliumlösung Wasser zuzusetzen, das die Chloroformlösung der Jodchloride abscheidet und letztere vor der Einwirkung des Jodkaliums schützt. Harvey<sup>59)</sup> wendet dagegen ein, daß blinde Versuche durch den Wasserzusatz Halogen verlieren, wahrscheinlich infolge einer Substitution der verdünnten Essigsäure, denn wenn Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel verwendet wird, findet eine Verminderung des Jodtiters beim Schütteln mit Wasser nicht statt. Diesen Einwand erkennt Ingle für den blinden Versuch als richtig an, hält aber andererseits an der Überzeugung fest, daß die obige Reaktion eine beträchtliche Fehlerquelle bei vielen früheren Jodzahlbestimmungen gebildet habe. Zum Schluß hat Ingle noch einige Versuche mit Substanzen angestellt, welche dreifach gebundene Kohlenstoffatompaaire enthalten: Tolan, o-Nitrophenylpropionsäure, o-Nitrophenylacetylen. Es zeigte sich, daß die dreifache Bindung weniger Neigung zur Addition von Chlorjod zeigt als die doppelte. Nach einer Mitteilung von F. H. Moerk<sup>60)</sup> wird Stärkelösung durch einen geringen Zusatz von Kassiaöl ausgezeichnet haltbar. (Forts. folgt.)

### Phosphorsäurebestimmung.

Von Dr. F. RASCHIG, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. am 19./I. 1905.)

Die technisch-analytische Chemie wird beherrscht von dem Zuge, die zeitraubenden gewichtsanalytischen Operationen durch schnell ausführbare Titrationsmethoden zu ersetzen. Nachdem kürzlich<sup>1)</sup> G. v. Knorre gezeigt hat, daß man die Schwefelbestimmung in Pyriten mit großem Zeitgewinne gegenüber der Chlorbaryumfällung und mit vollkommener Genauigkeit so ausführen kann, daß man schwefelsaures Benzidin fällt und dessen

<sup>58)</sup> Chem. Centralbl. 1904, II, 1756.

<sup>1)</sup> Chemische Industrie 1905, 2.