

## Nicolaus Soleas und die Wünschelrute.

Von Dipl.-Ing. Felix Fritz.

In seiner Mitteilung über die „Erforschung des Erdinnern“<sup>1)</sup> kommt W. Landgräber auch auf die Wünschelrute zu sprechen. Landgräber sagt diesbezüglich dabei unter anderem: „1430 erwähnte sie der Bergmeister A. de Solea zu Goslar am Harz“. Diese Angabe enthält einige Unrichtigkeiten, welche ich hiermit verbessern will. Der Betreffende heißt nicht A. de Solea, sondern Nicolaus Soleas. Außerdem ist seine Wirksamkeit viel später anzusetzen, da er in seinem „Büchlein von dem Bergwerck“, Zerbst 1600, welches von E. Montanus herausgegeben wurde, den Paracelsus sowie den Agricola anführt. Das Bergbüchlein, welches wenig bekannt ist und in verstümmelter Form einen Teil des letzten Testaments des Basilius Valen-

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 1365 [1926].

tinus ausmacht<sup>2)</sup>, enthält verschiedene Kapitel über die Wünschelrute, welche die Anschauungen der damaligen Zeit gut widerspiegeln. Es sind dies die Kapitel 21–28, welche die Überschriften tragen: Von der Feuer-, Brand-, Spring-, Schlag-, Bebe-, Unter- und Ober-Ruten. Soleas hat daher im 16. Jahrhundert gelebt und zwar sehr wahrscheinlich schon zu Lebzeiten des Paracelsus, was aus der Art und Weise, wie er den Paracelsus zitiert, zu schließen ist. Als im Jahre 1600 sein Bergbüchlein erschien, wird er sicher schon tot gewesen sein. Soleas stammte aus Böhmen und, wie man aus seinem Bergbüchlein ersieht, muß er sich zu Goslar aufgehalten haben. Ob er auch die anderen Orte in Ungarn, Böhmen, Steiermark usw., von denen er in seiner Schrift spricht, besucht hat, ist weniger gewiß. [A. 371].

<sup>2)</sup> Ebenda 38, 325 [1925].

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Die Rolle der Fetteinwaage bei der Jodzahlabbestimmung.

Von B. M. MARGOSCHES und KARL FUCHS.

Laboratorium f. chem. Technologie I. der Deutschen Techn. Hochschule Brünn.

(Eingeg. 23. Dez. 1926.)

Zur Absättigung der Lückenbindungen der ungesättigten Fettsäuren und deren Glyceride durch Halogen genügt bekanntlich das bloße Vorhandensein der zur Addition notwendigen Halogenmenge nicht, die Reaktion geht nur dann quantitativ vor sich, wenn ein bestimmter, je nach der angewandten Methode verschieden großer Halogenüberschuß vorhanden ist. Nach der bisher üblichen Jodzahlmethodik wird stets eine bestimmte gleiche Halogenmenge angewendet, es muß daher, um den notwendigen Halogenüberschuß zu erhalten, die Fetteinwaage nach dem zu erwartenden Halogenverbrauch variiert werden.

Nach A. v. Hübl wägt man zur Jodzahlabbestimmung innerhalb folgender Einwaageintervalle ein:

Trocknende Öle 0,2–0,3 g,  
Nichttrocknende Öle 0,3–0,4 g,  
Feste Fette 0,8–1,0 g.

Benedikt<sup>1)</sup> schlägt für diese Methode einen Jodüberschuß von 30% vor, hingegen empfehlen Fahrion<sup>2)</sup> einen solchen von 50% und Holde<sup>3)</sup> von 60–70% in Anwendung zu bringen.

Bei der Methode von J. A. Wijs wird derselbe Halogenüberschuß wie bei der Hüblschen Methode angewendet; außerdem richtet sich die Einwirkungsdauer nach der Jodzahl des zu untersuchenden Produktes.

Die Höhe des Halogenüberschusses bzw. der Fetteinwaage bei der Jodzahlabbestimmungsmethode von Hanuš wird nach den Normen der Deutschen Fettanalysenkommission und der wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung der voraussichtlichen Jodzahl entsprechend folgendermaßen variiert<sup>4)</sup>.

bei Jodzahl > 120 . . . . . 0,1–0,2 g  
" " von 60–120 . . . . . 0,2–0,4 g  
" " < 60 . . . . . 0,4–0,8 g

„Die Einwaage ist so zu bemessen, daß die zugesetzte Menge Reaktionslösung mindestens das 2½fache der zur Addition erforderlichen beträgt; weicht bei einer Bestimmung der Halogenüberschuß beträchtlich von dem oben angegebenen ab, so ist die Bestimmung unter Zugrundelegung des ermittelten Näherungswertes zu wiederholen.“

„Bei Produkten mit niederer Jodzahl läßt man ¼ Stunde, bei Produkten mit höherer Jodzahl als 120 etwa ¾ Stunde einwirken.“

Während die genannten Methoden größere Einwaageintervalle gestatten, müssen die Einwagen bei der Durchführung der im obigen Laboratorium ausgearbeiteten Methode, nämlich der Jodzahlschnellmethode von Margosches-Hinner-Friedmann<sup>5)</sup>, um stets den notwendigen Jodüberschuß von 65–70% zu erreichen, je nach der Fettgattung, demgemäß je nach der zu erwartenden Jodzahl innerhalb engerer Grenzen als der bisher genannten gewählt werden. So wurden bei der Ausführung der Jodzahlschnellmethode folgende Einwaageintervalle angewendet:

Trocknende Öle . . . . .	0,10–0,11 g
Öle mit der Jodzahl 120–140 . . . . .	0,11–0,12 g
" " " " 90–120 . . . . .	0,12–0,14 g
" " " " 80–90 . . . . .	0,14–0,15 g
Feste Fette . . . . .	0,20–0,40 g
Trane <sup>6)</sup> . . . . .	0,10–0,11 g

Bereits aus dem hier kurz Angedeuteten ist zu entnehmen, daß man sowohl bei den Methoden von Hübl, Wijs, Hanuš, besonders aber bei der Schnellmethode bei Ölen unbekannter Herkunft oder Ölgemischen auf einen „Vorversuch“ angewiesen ist.

Die bei der Schnellmethode auftretende besonders große Abhängigkeit der Jodzahl vom Jodüberschuß steht vielleicht ihrer allgemeinen Verbreitung im Wege und rechtfertigt auch ihre von mancher Seite hervorgehobene Empfindlichkeit. Um die Methode vor der Notwendigkeit verschiedener Fetteinwagen unabhängig zu gestalten, haben wir den Einfluß eines größeren als des üblichen Jodüberschusses studiert<sup>7)</sup>.

<sup>5)</sup> Margosches, Hinner und Friedmann, Ztschr. angew. Chem. 37, 334 u. 893 [1924].

<sup>6)</sup> Margosches, Friedmann und Fuchs, Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 45, 605 [1925].

<sup>7)</sup> Aus den eingehenden Studien von Schmidt-Nielsen und Aage W. Owe (Die Bestimmung der Jodzahl, I., Oslo, 1923) ist zu entnehmen, daß bei der Hüblschen Methode die Reaktion nach Erreichen der Jodzahl weder durch einen größeren als den vorgeschriebenen Jodüberschuß noch durch eine längere als die übliche Versuchsdauer beeinflusst werden kann; bei der Methode von Wijs ist es unmöglich, zu irgendwelchen Grenzwerten zu kommen, die von der weiteren Einwirkungsdauer und dem vermehrten Halogenüberschuß unabhängig sind. Die Methode von Hanuš wird von Schmidt-Nielsen und seinem Mitarbeiter dadurch gekennzeichnet, daß bei der Reaktion zwischen Jodlösung und Fett sich bald ein Gleichgewicht einstellt, aber die Lage desselben ist von der Größe des Halogenüberschusses abhängig.

<sup>1)</sup> Benedikt, Chem.-Ztg. 16, 651 [1892].

<sup>2)</sup> W. Fahrion, Chem.-Ztg. 16, 862 [1892].

<sup>3)</sup> D. Holde, Chem.-Ztg. Rep. 15, 227 [1891].

<sup>4)</sup> Ztschr. angew. Chem. 38, 964 [1925].

Als Versuchsmaterial dienten zunächst zwei Produkte mit verhältnismäßig niedriger Jodzahl: Ölsäure und Erdnußöl. Es wurden die Jodzahlen dieser beiden Produkte im Sinne der Jodzahl Schnellmethode, jedoch unter Anwendung eines höheren als des notwendigen Jodüberschusses bestimmt, und nachherauch die durch hydrolytische Spaltung entstandene Jodwasserstoffsäure jodometrisch gemessen. Die allmähliche Steigerung des Jodüberschusses wurde durch Konstanthalten der Konzentration der angewandten Jodlösung und allmähliche Herabsetzung der Fetteinwage erzielt.

#### Versuchsreihe I.

Fettlösungsmittel: 10 ccm Alkohol (99,8%).  
Jodlösung: 20 ccm n/5 alkoholische Jodlösung.  
Wasserzusatz: 200 ccm.  
Versuchsdauer: 5 Minuten.

Vers.-Nr.	Versuchsmaterial	Einwage g.	Jodverbr. in ccm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Jodüberschuß in % der angew. Jodmenge	J.-Z.	Säure in % des Jodverbr.
1	Ölsäure (Hübl J.-Z. 89,6)	0,1555	10,94	71	89,3	49,8
2		0,1451	10,19	73	89,1	50,1
3		0,1393	9,77	74	89,0	49,6
4		0,1260	8,54	77	89,2	49,6
5		0,1128	7,82	79	90,0	49,3
6		0,1024	7,18	81	89,0	49,8
7		0,0944	6,62	82	89,1	50,6
8		0,0842	5,94	84	89,6	49,9
9	Erdnußöl (Hübl J.-Z. 90,3)	0,1419	10,11	73	90,4	50,0
10		0,1347	9,56	75	90,0	49,9
11		0,1242	8,81	77	89,9	49,5
12		0,1180	8,42	79	90,6	50,0
13		0,1020	7,39	81	90,7	49,4

Aus den Versuchen, Versuchsreihe I, ist zu entnehmen, daß bei der Bestimmung der Jodzahl nach der Schnellmethode das Überschreiten des üblichen, ungefähr 65–70% betragenden Jodüberschusses, bei eingehaltener „Fünf-Minuten-Versuchsdauer“, auf die Höhe der Jodzahl keinen Einfluß ausübt, daß also eine Vergrößerung des Jodüberschusses über den unbedingt notwendigen keine Substitution, somit keinen weiteren Halogenverbrauch verursacht<sup>9)</sup>. Wir führten daher diesbezügliche Versuche mit verschiedenen Ölen durch und geben in Versuchsreihe II die Jodzahlbestimmungen von Ölen mit vereinheitlichter Fetteinwage von 0,10–0,11 g an.

Die Versuchsreihe II zeigt, daß die mit vereinheitlichter Einwage erhaltenen Jodzahlwerte mit den Jodzahlen, die mit den bis nun angewendeten, der Höhe der Jodzahl entsprechenden Fetteinwagen bestimmt wurden, daher auch mit den Hübl- bzw. Hanuš-Jodzahlen in guter Übereinstimmung stehen.

Bei Bestimmung der Jodzahl des Ricinusöles der Ricinolsäure und des Traubenkernöles mit vereinheitlichter Einwage wurden Werte erhalten, welche die Jodzahl bereits überschritten. Das Verhalten dieser Öle ist auf den Gehalt an Hydroxylgruppen zurückzuführen und wir werden den sich dabei abspielenden Reaktionsverlauf demnächst eingehend studieren.

Wir haben die Ergebnisse unserer Studien zur Vereinheitlichung der Fetteinwage der Jodzahl Schnellmethode Herrn Dr. Richard Ehrenstein zur Nachprüfung übermittelt und die im Hamburger chemischen Staatslaboratorium erzielten günstigen Versuchs-

<sup>9)</sup> Dieses Ergebnis erscheint um so bemerkenswerter, als bekanntlich bei der Jodzahl Schnellmethode nach Absättigung der Lückenbindungen bei Verlängerung der Versuchsdauer die Reaktion weiter verläuft und zur „Überjodzahl“ führt. Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 794 u. 1064 [1925] und 59, 375 [1926].

#### Versuchsreihe II.

Fettlösungsmittel: 10 ccm Alkohol (99,8%)  
Jodlösung: 20 ccm n/5 alkoholische Jodlösung  
Wasserzusatz: 200 ccm  
Versuchsdauer: 5 Minuten

Vers.-Nr.	Versuchsmaterial	Einwage g.	Jodverbr. in ccm/10 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Jodüberschuß in % der angew. Jodmenge	J.-Z. mit dem notwendigen Jodüberschuß	J.-Z. mit erhöhten Jodüberschuß	Säure in % des Jodverbr.
1a	Ölsäure	0,1447	10,12	70	89,6	—	50,0
1b		0,0992	7,7	82	—	89,7	50,0
2a	Olein (techn.)	0,1572	9,67	75	78,6	—	49,8
2b		0,1106	6,88	83	—	79,0	49,7
3a	Erdnußöl	0,1347	9,56	75	90,0	—	50,0
3b		0,1058	7,51	79	—	90,0	50,0
4a	Rüßöl	0,1329	10,70	73	99,9	—	50,1
4b		0,1080	8,48	79	—	99,7	50,6
5a	Mandelöl	0,1245	10,00	73	102,0	—	50,8
5b		0,1023	8,22	79	—	102,0	51,0
6a	Crotonöl	0,1311	10,95	71	106,1	—	50,8
6b		0,1014	8,58	78	—	106,9	50,5
7a	Baumwoll- samenöl	0,1220	10,35	71	107,7	—	50,4
7b		0,1003	8,48	78	—	107,3	50,6
8a	Sesamöl	0,1203	10,45	70	110,3	—	50,3
8b		0,0954	8,28	79	—	110,2	50,6
9a	Maisöl	0,1285	11,95	70	117,6	—	50,0
9b		0,0999	9,26	76	—	117,6	50,1
10a	Soja- bohnenöl	0,1133	11,45	70	127,8	—	49,7
10b		0,1027	10,52	72	—	128,6	49,7
11a	Mohnöl	0,1294	13,67	68	134,2	—	50,4
11b		0,1070	11,42	72	—	134,2	50,2
12a	Sonnen- blumenöl	0,1129	11,83	69	133,0	—	50,1
12b		0,1070	11,24	72	—	133,2	49,9
13a	Ölgemisch Leinöl-Rüßöl	0,1134	12,16	68	136,0	—	50,3
13b		0,0972	10,45	74	—	136,5	50,0

ergebnisse (mit Ölsäure, Olivenöl, Sesamöl u. a.), über welche Ehrenstein auf der Kieler Tagung des Vereines Deutscher Chemiker berichtete<sup>10)</sup> bilden für uns eine willkommene und maßgebende Bestätigung unserer Versuche.

**Zusammenfassung:** Bei allen fetten Ölen, mit Ausnahme des Ricinusöles und ähnlicher Öle, kann die sonst zur Bestimmung der Jodzahl der trocknenden Öle empfohlene Fetteinwage von 0,10 bis 0,11 g bei der Durchführung der Jodzahl Schnellmethode in Vorschlag gebracht werden. Durch diese „Vereinheitlichung der Fetteinwage“ entfällt hier der lästige und zeitraubende „Vorversuch“ bei der Ermittlung der Jodzahl bei nicht genügend gekennzeichneten Ölen oder Ölgemischen<sup>11)</sup>.

Für die festen Fette könnte, wie aus dem Gesagten zu entnehmen ist, die gleiche Einwage von 0,10 bis 0,11 g Verwendung finden, es erscheint jedoch mit Rücksicht auf die niedrige Jodzahl fester Fette und die damit verbundene Ausscheidung eines Teiles des überschüssigen Jods empfehlenswert, die ursprünglich empfohlenen Einwagen von 0,20 bis 0,40 g beizubehalten.<sup>11)</sup>

[A. 364.]

<sup>9)</sup> Ztschr. angew. Chem. 39, 688 [1926].

<sup>10)</sup> Bei Ölen bekannter Gattung oder bei Ölen, deren Jodzahl angegeben ist, kann natürlich das ursprünglich vorgeschriebene Einwagenintervall angewendet werden.

<sup>11)</sup> Vgl.: Die Jodzahl-Schnellmethode und die Überjodzahl der Fette, „Die chemische Analyse“, Band XXV, Ferdinand Enke, Stuttgart.