

Von einer hiesigen Colonialwaarenhandlung wurde eine Probe Schweineschmalz zur Untersuchung übergeben, welches von einer auswärtigen Firma als „garantirt rein“ geliefert worden war.

Bei der Besichtigung des Schmalzes waren in demselben schneeweisse Streifen zu bemerken, welche sich sehr deutlich von der übrigen, weissgelblichen Masse abhoben. Durch dieses Aussehen ergaben sich schon Bedenken gegen die Reinheit des Schmalzes, die dann noch erheblich gesteigert wurden, als beim Schmelzen einer Probe eine dickflüssige, milchige, stark alkalisch reagierende Masse auf dem Boden des Glases sich absetzte, von der das Schmalz nur nach lange anhaltendem Erwärmen im Wasserbade klar abgeschieden werden konnte.

Die Untersuchung hat nun ergeben, dass das Schmalz eine sehr grosse Menge Wasser, nämlich 12,25 Proc. enthielt und dass dasselbe mit einem Borsäurepräparat und überdies mit Ätznatron vermischt war. Das Fett verhielt sich gegen alkoholische Silberlösung indifferent und die Jodzahl wurde zu 57,4 gefunden. Das der Colonialwaarenhandlung gelieferte Schmalz war in Kübel verpackt, und wir haben Veranlassung genommen, die ganze Sendung zu besichtigen, wobei es sich ergeben hat, dass das Schmalz mehrerer Kübel solche mehr oder weniger breite, schneeweisse Streifen enthielt, die sich bald am inneren Rande der Kübel von oben nach unten hinzogen, bald mehr in der Mitte und in den unteren Schichten bemerkbar waren und sich durch ihre Farbe von dem übrigen Inhalt stark abgehoben haben. Nach diesem Erfund kann kein Zweifel sein, dass diese Beimischung nicht als eine zufällige, etwa auf dem Transport erst erfolgte bezeichnet werden kann, sondern dass eine andere Ursache im Spiele war. In diesem Schmalz konnte ebenfalls Borsäure oder Borax mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Im Verfolg dieser Untersuchung wurde aus dem städtischen Lagerhaus, in dem eine grössere Partie Schweineschmalz derselben Bezugsquelle gelagert war, im Einverständniss mit dem Lieferanten eine Anzahl Proben entnommen und untersucht. Diese Proben zeichneten sich durchweg durch eine gleichmässige, rein weisse Farbe aus, waren aber nach ihrem chemischen Verhalten nicht zu beanstanden, denn gegen alkoholische Silberlösung verhielten sie sich indifferent, die Jodzahl schwankte zwischen 58,8 bis 60,7 und der Wassergehalt zwischen 0,13 bis 1,42 Proc. In diesen Proben konnte Borax nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, obgleich der wässrige Auszug aus den

Schmalzproben nach vorsichtigem Ansäuern Curcumapapier nach 24 stündiger Einwirkungsdauer die eigenthümliche braunrothe Färbung ertheilte, wie dies Borsäure und ihre Salze hervorbringen.

Früher und vielleicht auch jetzt noch wurde bekanntlich in der Pharmacie Borax vielfach verwendet, um der aus Schweineschmalz dargestellten gewöhnlichen Pomade ein rein weisses Aussehen zu ertheilen und wohl auch, um das nöthige Wasser bequemer beimischen zu können.

Ob der Zusatz von Borax und Natron in dem vorliegenden Fall dazu dienen sollte, eine ähnliche Wirkung hervorzubringen, mag dahingestellt bleiben; als Curiosum muss aber noch angeführt werden, dass die Facturen dieser Schmalzraffinerie merkwürdigerweise die Aufschrift trugen: „Garantirt reines Schweineschmalz, untersucht und rein befunden“, und darunter war der Abdruck des Stempels eines Untersuchungsamtes für Nahrungs- und Genussmittel zu sehen!

Zur gasvolumetrischen Jod- und Säurebestimmung.

Von

Anton Baumann.

Die gasvolumetrische Bestimmung freien Jods und freier Säuren liefert, wie ich bereits früher ausführte, sehr genaue Resultate, falls man die Analyse vorschriftsmässig ausführt und insbesondere mit Instrumenten arbeitet, die eine Temperaturschwankung im Apparat während des Versuchs unmöglich machen. Die ausführlichen Abhandlungen, die über diesen Gegenstand im hiesigen Laboratorium ausgearbeitet werden, können erst nach mehreren Monaten erscheinen. Ich möchte jedoch schon jetzt dem Analytiker, welcher sich für unsere äusserst einfachen Methoden interessirt, ein Mittel angeben, wie er sich rasch von deren Genauigkeit überzeugen kann. Zugleich soll über eine kleine Veränderung berichtet werden, die wir jetzt bei Bestimmung der Säuren eintreten lassen, um die Kosten des Verfahrens möglichst herabzusetzen.

In jedem analytischen Laboratorium befindet sich wohl eine $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{10}$ -Normalsäure, auf deren Richtigkeit man vertrauen kann, oder man besitzt eine Säure von ähnlichen Concentrationsverhältnissen, deren Titer genau bekannt ist. Mit einer solchen Säure

kann man in kürzester Zeit die Zuverlässigkeit der gasvolumetrischen Jodbestimmung sowohl als auch der Säurebestimmung erproben.

Die gasvolumetrische Bestimmung des Jods beruht bekanntlich auf Bildung von unterjodiger Säure durch Vermischung der Jodlösung mit einer alkalischen Flüssigkeit und auf Zersetzung der unterjodigen Säure im Moment des Entstehens durch Wasserstoffsperoxyd.

Die unterjodige Säure ist so unbeständig, dass man nach Berthelot schon nach einer Minute deren höhere Oxydation constatiren kann; andererseits erleidet Wasserstoffsperoxyd beim Schütteln mit einer neutralen Jodlösung eine theilweise Zersetzung.

Das oberste und erste Erforderniss bei der gasvolumetrischen Jodbestimmung liegt demgemäss in der möglichst raschen Vermischung des alkalischen Wasserstoffsperoxyds mit der Jodlösung, damit diese in ihrer ganzen Masse schnell alkalisch werde und eine höhere Oxydation der unterjodigen Säure nicht eintreten kann.

Dass die Analyse, vom Zeitpunkt der Vermischung der Flüssigkeiten, in weniger als 1 Minute vollendet sein muss, ergibt sich schon aus Berthelot's Angaben über die unterjodige Säure. Wir haben genau die Zeit bis zur Vollendung der Reaction beobachtet und gefunden, dass bei vorschriftsmässiger Arbeit die Sauerstoffentwicklung von dem Augenblick des Vermischens an stets in 10 bis 15 Secunden völlig beendet ist. Wer zum Ausschütteln des Gases eine Minute braucht und vielleicht nach dieser Zeit auch noch eine Gasentwicklung bemerken kann, der braucht das entwickelte Gasvolum gar nicht abzulesen. Die Analyse ist verunglückt, weil die beiden Flüssigkeiten nicht rasch genug vermischt worden sind.

Um die Vermengung der Jodlösung mit dem alkalischen Wasserstoffsperoxyd in möglichst kurzer Zeit zu bewirken und um zugleich ein Aufspritzen der Flüssigkeit in die Gaszuführungsröhren bei der plötzlichen Gasentwicklung zu vermeiden, bringt man nach unserer Vorschrift die Jodlösung schon vor der Vermischung in drehende Bewegung. Befindet sich dieselbe in schneller Umdrehung, so neigt man das Entwicklungsgefäss rasch um etwa 90° , so dass die ganze Menge des alkalischen Wasserstoffsperoxyds mit der Jodlösung sich mengen kann und dreht die Flüssigkeit noch in der geneigten Lage des Glases etwa 5 Secunden. Hierbei entfärbt sich die Jodlösung plötzlich und fast die ganze Gasmenge entweicht. Schüttelt man nun noch etwa 10 Secunden die ganze Flüssig-

keit vollständig durcheinander, so ist die Analyse beendet und man gibt das Entwicklungsgefäss in das Kühlwasser zurück. Die ganze Arbeit von dem Augenblick, in welchem man das Gefäss dem Kühlwasser entnimmt, bis zu der vollständigen Austreibung des Gases dauert also höchstens 20 Secunden¹⁾. An der Schnelligkeit, mit welcher die Gasentwicklung verläuft, hat man zugleich den Maassstab, ob man sich die gehörige Übung beim Vermengen der beiden Flüssigkeiten angeeignet hat.

Um nun mit jener Säure von genau bekanntem Gehalt unsere Methoden zu prüfen, verfährt man folgendermaassen, falls man nur eine auf 50 cc eingetheilte Bürette zur Verfügung hat oder nur bis 50 cc Gas entwickeln will. Man löst in dem äusseren Theil des Entwicklungsgefässes etwa 0,2 g fein gepulvertes jodsaures Kalium zusammen mit etwa 2 g Jodkalium in 10 bis 15 cc Wasser auf. In diese farblose Lösung lässt man aus einer genauen Pipette 15, 20 oder 30 cc der betreffenden Säure einfliessen, wobei sich sofort alles Jod ausscheidet, welches der freien Säure entspricht: auf 1 Mol. einer einwerthigen Säure (d. h. auf 1 Atom Säurewasserstoff) je 1 Atom Jod (s. d. Z. 1891, 207). Durch sanftes Umschütteln mischt man die Säure mit der Lösung der Jodsalze.

In den inneren Glaszylinder bringt man das alkalische Wasserstoffsperoxyd und stellt nach Aufsetzen des Stopfens das Gefäss in's Kühlwasser. Nach 10 bis 15 Minuten ist der Temperatenausgleich erfolgt. Man nimmt in oben beschriebener Art die gasvolumetrische Bestimmung vor und liest nach 5 bis 10 Minuten das entwickelte Gasvolumen ab.

Das Wasserstoffsperoxyd darf erst unmittelbar vor jeder Analyse alkalisch gemacht werden. Wir messen Kalilauge (1:1) und Superoxyd in einer unten zugeschmolzenen, in ganze Cubikcent. getheilten Glasröhre ab, schütteln die Mischung und stellen die Röhre vor dem Einbringen in das Glaszylinderchen 1 bis 2 Minuten in das Kühlwasser, weil bei dem Vermengen mit der starken Lauge eine schwache Erwärmung eintritt²⁾.

¹⁾ An dem Resultat der Analyse wird nichts geändert, wenn man nach rasch erfolgter Gasentwicklung noch eine Minute schüttelt, und es gibt während dieser Zeit das alkalische Wasserstoffsperoxyd keine Spur Sauerstoff ab, wie man sich durch besondere Controlversuche leicht überzeugen kann.

²⁾ Die Kalilauge verwenden wir nur in der doppelten Stärke wie früher, weil man oft gezwungen ist, mit schwach procentigem Wasserstoffsperoxyd zu arbeiten. Würde man noch dazu eine schwache

Schon früher ist hervorgehoben worden, dass man kein hochprocentiges Wasserstoffsuperoxyd und keinen übermässigen Überschuss desselben verwenden solle (d. Z. 1891, 450). Nach besonderen Versuchen, welche über diesen Gegenstand von Herrn J. Töpfer im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, soll die Quantität des Wasserstoffsuperoxyds nicht mehr als das Doppelte der Menge betragen, welche theoretisch zur Zersetzung des vorhandenen Jods erforderlich ist.

Man mischt demgemäss, falls bis 50 cc Gas entwickelt werden sollen, 4 cc Kalilauge (1 Th. Kaliumhydrat und 1 Th. Wasser) mit 2 bis 3 cc Wasserstoffsuperoxyd, wenn letzteres 3 Proc. H_2O_2 enthält. Von 2 proc. Wasserstoffsuperoxyd nimmt man 3 bis 4, von 1 proc. 5 bis 8 cc.

Wenn man 50 bis 100 cc Sauerstoff entwickeln will, so verwendet man von allen Reagentien die doppelten Mengen, also 8 cc Kalilauge, 4 (bis 16) cc Wasserstoffsuperoxyd, ferner 0,4 g jodsaures Kalium und 4 g Jodkalium.

Ich habe früher, um eine einheitliche Vorschrift zu geben, stets einen starken Überschuss der Jodsalze verwendet, ohne Rücksicht zu nehmen, ob bis 50 oder bis 100 cc Gas entwickelt wurden. Aus Sparsamkeitsrücksichten bin ich zu dieser Zweitheilung gekommen, welche bei Ausführung zahlreicher Analysen von leicht berechenbarem Vortheil ist.

Zu meinen früheren Belegen sollen an dieser Stelle nur noch 15 Versuche mitgeteilt werden, um die Gleichmässigkeit der Resultate zu zeigen bei Verwendung der gleichen Menge Substanz. Diese 15 Versuche wurden nämlich unmittelbar nach einander von Herrn Kux im hiesigen Laboratorium ausgeführt und zwar je 5 Analysen mit 10, bez. 20 und 30 cc einer genau eingestellten Zehntelnormalschwefelsäure.

Die Resultate waren nebenstehende:

Wie man aus nebenstehenden Zahlen ersieht, beträgt das Maximum der Abweichung bei der Bestimmung der freien Schwefelsäure 0,22 mg. Würde man die gleichen Mengen der Säure mit einer $\frac{1}{10}$ -Normallauge titrieren und auf 0,05 cc genau arbeiten, so wäre die Abweichung ungefähr die gleiche (0,1996 mg). Bedenkt man aber, dass die Richtigkeit in diesem letzteren Fall noch abhängig ist a) von der Herstellung einer genau bekannten Säurelösung, mit welcher der Titer der Natronlauge zu stellen ist, b) von dieser Titer-

Kalilauge mischen, so würde die Zersetzungsflüssigkeit bei Herstellung des richtigen Verhältnisses ein so grosses Volum erhalten, dass der innere Glaszylinder sie nicht mehr fassen könnte.

No.	Barometer auf 0° reducirt	Temperatur	Gasvolum entwickelt cc	Gasvolum reducirt cc	SO ₃			Mittlere Abweichung mg
					ge- funden mg	be- rechnet mg	Diffe- renz mg	
1	720	17,4	12,85	11,21	40,07	39,93	0,14	0,15
2	720	17,6	12,85	11,20	40,03	39,93	0,10	
3	720	17,8	12,9	11,23	40,15	39,93	0,22	
4	720	17,8	12,9	11,23	40,15	39,93	0,22	
5	720	17,8	12,85	11,19	39,99	39,93	0,06	0,07
6	722	17,6	25,5	22,29	79,67	79,86	0,19	
7	722	17,6	25,5	22,29	79,67	79,86	0,19	
8	722	17,6	25,6	22,39	79,98	79,86	0,12	
9	722	17,6	25,55	22,33	79,82	79,86	0,06	0,11
10	722	17,6	25,55	22,33	79,82	79,86	0,04	
11	722	17,2	38,3	33,54	119,89	119,79	0,10	
12	722	17,2	38,2	33,45	119,58	119,79	0,21	
13	722	16,4	38,1	33,49	119,70	119,79	0,09	0,11
14	722	16,8	38,15	33,47	119,65	119,79	0,14	
15	722	17,2	38,2	33,45	119,58	119,79	0,21	

stellung selbst, so darf man mit Sicherheit annehmen, dass die gasvolumetrische Methode der titrimetrischen ebenbürtig ist in allen Fällen, welche für gewöhnlich in der Praxis vorkommen. Will man mit einer $\frac{1}{5}$ -Normallauge die gleiche absolute Genauigkeit erzielen, wie mit der gasvolumetrischen Methode, so muss man schon zum mindesten auf 0,025 cc genau titrieren.

Die Genauigkeit einer Methode, ausgedrückt in Procenten, wächst selbstverständlich mit der Menge Substanz, die man in Arbeit nimmt. Da man, wie ich schon früher zeigte, weit grössere Mengen Jod und Schwefelsäure unbeschadet der Genauigkeit gasvolumetrisch feststellen kann, so ist unter allen Umständen die gasvolumetrische Methode dem Titrieren mit $\frac{1}{5}$ -Normallauge zum mindesten gleichzustellen.

Schon aus den obigen Untersuchungen lässt sich die procentische Genauigkeit leicht erkennen. Die angewandte Schwefelsäure enthielt 0,3993 Proc. SO₃. Aus den letzten 5 Versuchen mit 30 cc ergibt sich als Resultat 0,3996 Proc., 0,3986 Proc., 0,399 Proc., 0,3998 Proc., 0,3986 Proc., Mittel 0,3989 Proc., was einer Differenz von 0,004 Proc. entspricht. An Stelle von 100 Theilen SO₃ wurden wieder gefunden 100,09, 99,82, 99,92, 99,89, 99,82 SO₃, Mittel 99,91 Proc.

Wenn man erwägt, welcher Zeit- und Arbeitsaufwand nöthig ist, um die zum Titrieren nöthigen basischen und sauren Flüssigkeiten genau einzustellen, so wird man die Vorzüge einer Methode leicht erkennen, die ohne alle Normallösungen und Indicatoren den Gehalt einer Flüssigkeit an freier Säure in 2 bis 3 Minuten mit Genauigkeit feststellt.