

viel Sauerstoff zugeführt wird, dass die Verbrennungsproducte nicht nach rückwärts getrieben werden. Das Hauptaugenmerk ist darauf zu richten, dass die eingeengte Stelle der Röhre zur starken Rothglut erhitzt wird und der vordere Theil so warm sein soll, dass sich keine Schwefelsäure niederschlagen kann.

Bei Anwendung von Brom wird man in dem Falle von Bromdämpfen belästigt, trotzdem auch eine zweite mit Salzsäure gefüllte Pelouze-Röhre angewendet wird, wenn stark schwefelhaltige Kohlen untersucht werden. Ein grosser Nachtheil bleibt aber, dass nur Korkstöpsel verwendet werden können, die sehr oft gewechselt werden müssen. Statt Bromwasser verwendete ich mit gutem Erfolg Chamäleonlösung. Man füllt zwei Pelouze-Röhren mit je 20 cc ungefähr $\frac{1}{10}$ -Normal-Chamäleonlösung, durch welche die Schwefigsäure vollständig oxydiert wird. Als ein Nachtheil kann nur der bezeichnet werden, dass sich Mangansuperoxyd ausscheidet, das mit erwärmer Salzsäure gelöst werden muss. Sollte die Chamäleonlösung Schwefelsäure enthalten, so ist diese selbstverständlich abzuziehen.

Einige auf diese Art ausgeführte Bestimmungen gaben folgende Resultate:

	Egereser Kohle	Csolnoker Kohle	Eschka	Sauer
	Proc.	Proc.	Steinkohle	Braunkohle
Gesammt-S nach Eschka	8,88	3,42		
Verbrennlicher S nach Brom	8,27	3,24		
Sauer mit Chamäleon	8,38	3,16		

Trotzdem dass die Sauer'sche Methode gute Resultate liefert, wird sie bei uns, wegen der Umständlichkeit, nicht verwendet, sondern es wird der gesammte Schwefel nach Eschka bestimmt und ausser diesem der in der Asche enthaltene Schwefel. Die Differenz gibt denjenigen Schwefel, der bei Beurtheilung der Kohlen in Rücksicht gezogen wird.

Zur Bestimmung des Schwefels in der Asche wird soviel Kohle verbrannt, dass ungefähr 1 g Asche erhalten wird. Diese Asche wird mit Bromwasser befeuchtet und mit 100 cc Salzsäure auf dem Wasserbade soweit verdampft, dass ungefähr 10 cc Salzsäure verbleiben. Die salzaure Lösung wird von dem Unlöslichen abfiltrirt, und so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis eine Probe auch nach einiger Zeit keine Schwefelsäurerereaction zeigt. Das Filtrat wird bis auf 100 cc eingedampft, Eisen und Thonerde nach Lunge gefällt. Die erwärmte Lösung wird mit mässigem Überschuss von Ammoniak versetzt. Sobald sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird filtrirt und so lange gewaschen, bis die Schwefelsäurerereaction ver-

schwindet. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Der erhaltene schwefelsaure Baryt ist immer weiss und vollständig frei von Eisen.

Die Bestimmung des Schwefels in der Asche durch Schmelzen mit Soda, Lösen der Schmelze in Wasser und Oxydation mit Bromwasser gibt dieselben Resultate, wie folgende Analysen zeigen:

	Egereser Kohle	Csolnoker Kohle
Mit H Cl behandelt	0,51	0,20
Mit Soda geschmolzen	0,53	0,19

Es sei erwähnt, dass Rothe (M. Vers. Berlin 1891, 107) einige Analysen veröffentlicht, um zu beweisen, dass die Eschka-Methode gute Resultate gibt. Rothe zieht aus seinen Bestimmungen den Schluss, dass die Sauer'sche und Eschka-Methode übereinstimmende Resultate geben; die erhaltenen Schwefelmengen sind:

	Eschka	Sauer
Steinkohle	1,22	1,26
Braunkohle	0,80	0,77

Weiter unten wird bemerkt, dass die Steinkohle 0,23 Proc., die Braunkohle 0,07 Proc. Schwefel in der Asche enthält.

Bekanntlich gibt die Eschka-Methode den gesammten Schwefelgehalt. Die Sauer'sche Methode gibt nur denjenigen Schwefel, der verbrennt, während die Sulfate in der Asche bleiben; es sind daher die von Rothe erhaltenen Resultate nicht richtig, denn wenn wir die nach der Sauer'schen Methode erhaltenen Zahlen als richtig annehmen, so sind die Werthe nach Eschka um 0,23 bez. 0,07 Proc. zu gering, nämlich durch den Schwefel, der in der Asche verbleibt.

Budapest, Laboratorium der K. ung. Staats-eisenbahnen.

Zur Prüfung von Leinölfirniss.

Von

Dr. W. Fahrion.

Unter obigem Titel habe ich im letzten Jahrgang d. Z. (S. 540) eine Methode zur Bestimmung der Oxyfettsäuren mitgetheilt und dabei erwähnt, dass ich in verschiedenen Sorten von Leinölfirniss bis zu 31,6 Proc. dieser Oxyfettsäuren gefunden habe. Dies könnte den Anschein erwecken, als ob allgemein ein Leinölfirniss um so besser wäre, je mehr Oxyäuren er enthält. Letzteres gilt aber nur von den Producten, welche auf dem

Wege einer wirklichen Oxydation dargestellt wurden und deren Verwendung auf einem andern Gebiete liegt, als diejenige der gewöhnlichen, durch blosses Erhitzen des Leinöls, entweder für sich oder mit gewissen Zusätzen, gewonnenen Leinölfirnisse. Von diesen ist im Gegentheil zu verlangen, dass sie keine oder nur wenig Oxysäuren enthalten.

Das Erhitzen des Leinöls geschieht meist in tiefen, bedeckten Kesseln und kann von einer Oxydation durch Sauerstoffsauhnahme aus der Luft nur in beschränktem Maass die Rede sein. Die eintretende Verdickung ist vielmehr die Folge einer Polymerisation, indem die Moleküle der ungesättigten Fettsäuren sich an den Stellen, wo zwei Kohlenstoffatome doppelt mit einander verbunden sind, zu grösseren Complexen an einander legen. Hierdurch wird, ebenso gut wie durch Oxydation, eine Erniedrigung der Jodzahl bedingt. Erst beim eigentlichen Trocknen der Firnisse findet Sauerstoffsauhnahme aus der Luft und Oxydation statt.

Die Richtigkeit dieser Anschauung habe ich durch Untersuchung dreier Muster von Leinölfirniss, die mir von befreundeter Seite zur Verfügung gestellt wurden, bestätigt gefunden. Dieselben waren alle aus dem gleichen Leinöl, von welch' letzterem ich leider kein Muster erhalten konnte, dargestellt. Das Muster A war noch ziemlich dünnflüssig, B hatte schon einen ziemlich hohen Grad von Klebrigkei und C war sehr zäh und liess sich zu sehr langen und dünnen Fäden ausziehen. Die Analyse ergab:

Proc. Oxysäuren ¹⁾	Jodzahl	Säurezahl
A 0,5	101,3	13,4
B 4,1	77,3	24,9
C 7,6	73,7	32,6

Wie man sieht ist bei dem Muster A die Jodzahl fast auf die Hälfte gesunken, ohne dass eine nennenswerthe Oxydation eingetreten wäre. Dagegen lässt sich diese im weiteren Verlauf der Firnissbildung anscheinend nicht ganz verhindern. Auch eine theilweise Zerstörung des Glycerins findet hierbei statt, wie aus der steigenden Säurezahl hervorgeht.

Sämmtliche 3 Muster wurden nun in möglichst dünner Schicht auf Blechplatten bei etwas erhöhter Temperatur der Luft ausgesetzt. Nach 10 Tagen enthielt:

¹⁾ Es sei hierzu bemerkt, dass man bei dieser Art von Leinölfirnissen längere Zeit, am besten über Nacht, stehen lassen muss, bis sowohl die wässrige als auch die Petrolätherschicht vollständig klar geworden sind und die Oxyfettsäuren sich an der Grenze zwischen beiden abgeschieden haben.

A	30,6 Proc. Oxysäuren
B	20,8 -
C	16,4 -

Wenn auch naturgemäss der dünneren Firniss auch eine dünnerne Schicht bildet und daher der Luft mehr Oberfläche darbietet, so dürfte es doch nicht unberechtigt sein, aus obigen Zahlen den Schluss zu ziehen, dass ein Leinölfirniss um so besser trocknet, je weniger Oxysäuren er enthält.

Erwähnt sei noch, dass die vorstehend untersuchten polymerisirten Leinöle sich von den oxydirten auch in physikalischer Beziehung unterscheiden. Während die syrupartige Consistenz beiden gemeinsam ist, fehlt den oxydirten Leinölen die Klebrigkei, die Eigenschaft, sich in lange dünne Fäden ausziehen zu lassen. Dagegen lassen sie sich mit Wasser zu bleibenden Emulsionen mischen, welche Eigenschaft den polymerisirten Leinölen vollständig abgeht.

Die Eigenschaft der Polymerisation scheint allen ungesättigten Fettsäuren gemeinsam zu sein. Bei längerem Stehen der Öle tritt sie von selbst ein, durch Erwärmung wird sie beschleunigt. Wo die Luft zutreten kann, findet gleichzeitig Oxydation statt. Diesem Verhalten ist bei der Untersuchung von Ölen, welche einen hohen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren aufweisen, wie z. B. Lein-, Mohn-, Hanf-, Nuss-, Cottonöl, Thran, nach meinem Dafürhalten mehr Rechnung zu tragen, als dies seither geschah.

Um zunächst beim Leinöl stehen zu bleiben, so erhielt Mulder²⁾ aus frisch gepresstem Leinöl 95,4 Proc. Fettsäuren und fand darin von festen Fettsäuren etwa 5 Proc. Myristin- und 5 Proc. Palmitinsäure. Nach Bauer und Hazura (d. Z. 1888, 456) bestehen ferner die ungesättigten flüssigen Fettsäuren aus 5 Proc. Öl-, 15 Proc. Linol-, 15 Proc. Linolen- und 65 Proc. Isolinolensäure. Da nun der Ölsäure die Jodzahl 90,0, der Linolsäure die Jodzahl 181,4 und den Linolensäuren die Jodzahl 274,1 zukommt, so lässt sich aus den obigen Angaben für das Leinöl selbst die Jodzahl 213,4 berechnen. Keine der zahlreichen Litteraturangaben erreicht diesen Werth. Hierbei ist allerdings zu bedenken, dass viele der angegebenen Zahlen zu niedrig sind, weil kein genügender Jodüberschuss angewendet wurde. Aber auch mit letzterem fand Benedikt nur 170 bis 181, Holde 172 bis 180. Es scheint demnach, als ob schon bei der Gewinnung des Leinöls Polymerisation stattfinde, welche im Laufe der Zeit mehr und mehr fortschreitet. So fand ich in einem über 1 Jahr alten Leinöl,

²⁾ Die Chemie der austrocknenden Öle, S. 27, 43 f.

trotz Anwendung eines dreifachen Jodüberschusses (Chemtg. 1888, 1791) nur mehr die Jodzahl 151,0. Das Öl war niemals erwärmt, dagegen in einem Glase aufbewahrt worden, welches nur theilweise gefüllt und öfters geöffnet worden war. Das Öl enthielt dann auch 6,5 Proc. Oxyfettsäuren. Nach vierstündigem Erwärmen auf 110° in einem Porzellanschälchen war die Jodzahl auf 136,1 gesunken, der Gehalt an Oxysäuren auf 11,0 Proc. gestiegen.

In einem über 3 Jahre alten Cottonöl fand ich 3,6 Proc. Oxyfettsäuren und statt 108 nur mehr die Jodzahl 81,4. Das Öl wurde 3 Stunden auf 120° erwärmt, wodurch die Jodzahl auf .70,6 herabgemindert, die Oxysäuren auf 9,4 Proc. vermehrt wurden.

Dass auch in den Thranen durch Erwärmen die Jodzahl erniedrigt, der Gehalt an Oxysäuren erhöht wird, habe ich schon früher (d. Z. 1891, 637) an einigen Beispielen gezeigt, und dürfte wohl durch die vorstehenden Erörterungen die folgende Forderung genügend begründet sein: Bei Bestimmung der Jodzahl von Ölen, welche viel ungesättigte Fettsäuren enthalten, ist auf das Alter des Öls, sowie auf einen eventuellen Gehalt desselben an Oxyfettsäuren Rücksicht zu nehmen.

gegen habe ich eine grössere Reihe von Vergräbnungsversuchen angestellt, die sehr wohl zur Bestätigung der rein optischen Methode dienen können. Der zweite Theil der Arbeit bringt Verbesserungen für verschiedene Bestimmungsmethoden der im Cacao enthaltenen Bestandtheile, wobei mir namentlich Zipperer's Preisschrift als Vorbild diente.

Zuerst nahm ich Zipperer's Versuche, die Cacaostärke unter Druck mit Säurezusatz zu bestimmen, mit Erfolg wieder auf. Dann stellte ich vergleichende Versuche über die Cellulosebestimmungsmethoden von Holdefleiss, Jumeau, Lange und Schultze an, als deren wichtigstes Resultat sich die Ausführung der Lange'schen Methode im Autoclaven ergab. Dann folgten Versuche über die beiden in der Praxis üblichen Cacaoröstverfahren, welche leider zu dem Resultate führten, dass sich weder bei dem Rösten über Gasfeuerung, noch bei der Behandlung mit gespannten Dämpfen Verluste an Theobromin vermeiden lassen. Zipperer's Analysen der Cacaobohnen wurden durch meine Versuche bestätigt, die Beseitigung eines kleinen Fehlers bei den Theobrominbestimmungen gelang mir nicht. Angeregt durch Graf's Untersuchungen über das Cholesterin im Cacaofett, stellte ich mit verschiedenen Bohnensorten ähnliche Versuche an, bei denen es mir gelang, am Schlusse der Arbeit aus dem Fette der Camerunbohne eine bisher noch nicht näher festgestellte Substanz zu isolieren.

Nach den Bestimmungen zur Ausführung des § 7 des Gesetzes vom 9. Juli 1887, die Besteuerung des Zuckers betreffend, sind „Chocoladen und andere Conditorwaaren nur vergütungsfähig, wenn dieselben, abgesehen von der Verwendung aus Stärkezucker bereiteter Couleur, zum Färben der Waare ohne Mitverwendung von Stärkezucker oder Honig hergestellt sind und mindestens 10 Proc. ihres Gewichtes an vergütungsfähigem Zucker enthalten“. In der vorliegenden Arbeit sind die verschiedenen vorhandenen Methoden auf ihre Brauchbarkeit zur Untersuchung stärkezuckerhaltiger Chocoladen geprüft worden. Erstens suchte ich auf chemischem Wege mit Fehling'scher Lösung den Stärkezucker neben Rohrzucker nachzuweisen, zweitens prüfte ich die Lösungen beider Zuckerarten im Polarimeter und stellte drittens eine Reihe von Gährungsversuchen an, bei welchen der Stärkezucker sich durch das zurückbleibende unvergährbare Béchamp's Amylin kenntlich machte.

Eine der Hauptschwierigkeiten bei der Beantwortung der Frage, ob ein mit Zucker hergestelltes Präparat nur Rohrzucker oder

Untersuchungen über die Bestimmungen des Zuckers in den Cacaowaaren.

Von

M. Schroeder.

Der Haupttheil der vorliegenden Arbeit, welche im Winter 1889 und Sommer 1890 im hygienischen Institute der Berliner Universität ausgeführt wurde, betrifft die Zuckerbestimmung und bringt einige Vorschläge zur Beseitigung der Unsicherheit, welche den zum Nachweis und zur Bestimmung des Stärkezuckers neben Rohrzucker gebräuchlichen Methoden anhaftet. Besondere Aufmerksamkeit habe ich auf die optische Methode verwendet, da diese wegen der leichten Ausführbarkeit und der Genauigkeit ihrer Resultate bei der Steuerbehörde in hohem Ansehen steht. Die chemische Methode erwies sich als unzureichend, da der Rohrzucker des Handels bei seiner Einwirkung auf Fehling'sche Lösung Kupferoxydul in solchen Mengen abscheidet, dass es unentschieden bleiben muss, ob in dem betreffenden Präparate nur Rohrzucker oder einige Procente Stärkezucker enthalten sind. Da-