

bis 33, der wasserunlösliche 0,55—1,9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge. Beim Kokosfett, zu dessen Nachweis in der Butter die Methode hauptsächlich dienen soll, sind die entsprechenden Zahlen 12,4 und 8,5 ccm. (Vgl. hierzu Wauers⁵⁸) und Reyckler⁵⁸.)

Jodzahl. Wijs⁵⁹) hat in einer größeren Anzahl von Lebertranen die Jodzahl nach seiner Eisessigmethode bestimmt. Dieselben Trane hatte Bull vorher nach Hübl untersucht. Die Wijsschen Zahlen liegen durchweg 5—10 Einheiten höher. — Dasselbe konstatiert T. F. Harvey⁶⁰), welcher sich über die Wijssche Methode sehr günstig ausspricht und sie als die Methode der Zukunft bezeichnet. Von den Tranen abgesehen, stimmen die gefundenen Zahlen im allgemeinen mit den nach Hübl ermittelten überein. Als Jodüberschuß genügen 50 % der angewandten Menge (Wijs schreibt 75 % vor), die Einwirkungsdauer soll bei trocknenden Ölen eine Stunde betragen. Temperaturschwankungen zwischen 5 und 25° machen wenig aus. Ein Zusatz von Wasser vor der Jodkaliumlösung ist unzulässig, weil in diesem Falle die Endreaktion zu früh eintritt. Die Menge des Tetrachlorkohlenstoffs ist ohne Einfluß. Jodmonobromid (Methode Hanus⁵⁸) wirkt langsamer als Jodmonochlorid. — Weniger günstig ist das Urteil von Sjollema⁶¹) über die Methode Wijs. Nach seinen Untersuchungen spielt dabei die Reinheit der Chemikalien eine große Rolle. Chlorjodlösungen verschiedener Herkunft, aber mit gleichem Titer, ergaben für ein und dasselbe Leinöl Differenzen bis zu elf Einheiten. Sogar zwei Lösungen, zu welchen dasselbe Jod und derselbe Eisessig verwendet worden waren, welche sich aber dadurch unterschieden, daß die eine mit Hilfe von gasförmigem Chlor, die andere mit Jodtrichlorid bereitet worden war, gaben Differenzen bis zu zwei Einheiten. Durchweg ergab beim Leinöl die Wijssche Methode beträchtlich höhere Resultate als die Hüblsche. (Wenn sich die obigen Angaben betreffs der Chemikalien in ihrer Gesamtheit bewahrheiten, so wäre die Methode Wijs als Standardmethode kaum geeignet. D. Ref.) — Tolman und Munson⁶²) kommen durch eine vergleichende Untersuchung der verschiedenen Methoden zur Jodzahlbestimmung zu demselben Resultate wie Hunt³), daß nämlich die Methode Hanus die meisten Vorteile biete. Bei Jod-

zahlen unter 100 geben alle drei Methoden (Hübl, Wijs, Hanus) kaum Differenzen, dagegen liefern bei Jodzahlen über 100 die Methoden ohne Sublimat höhere, unter sich nur wenig differierende Resultate. Die Verf. halten diese höheren Werte für richtiger. Trotzdem die Hanussche Lösung sehr beständig ist, sind wegen der Temperaturschwankungen und des hohen Ausdehnungskoeffizienten des Eisessigs blinde Versuche nötig. — Nach M. Kitt⁶³) liegt ein Nachteil der Methoden von Wijs und Hanus in der großen Reaktionsfähigkeit der betreffenden Lösungen. Beispielsweise ergab ein Leinöl mit der Hanusschen Lösung folgende Jodzahlen: nach 15 Minuten 171,9 nach 25 Minuten 174,0, nach 35 Minuten 175,5, nach 45 Minuten 175,3, nach 95 Minuten 177,1. Dasselbe Leinöl ließ mit der Hüblschen Lösung in 24 Stunden die Jodzahlen 175,3 und 174,3 finden. Unerlässlich für die Methoden ohne Sublimat ist eine hochkonzentrierte Essigsäure, wie ja auch Wijs selbst eine 99 %ige vorschreibt³). — P. C. Mc Ilhiney⁶⁴) empfiehlt wiederholt, anstatt der Jodzahl die Bromadditions- und Bromsubstitutionszahl⁶⁵) zu bestimmen. Die letztere ist bei den gewöhnlichen Fetten sehr klein, bei Harz und Mineralöl hoch und kann daher zum Nachweis dieser beiden Fälschungsmittel dienen. Der Bromüberschuß muß mindestens 100 % der absorbierten (d. h. 50 % der angewandten) Menge betragen. Die Bromzahl des Kolophoniums ist keine Konstante, auch für Firnisse und Sikkative ist die Methode nicht anwendbar.

Zur Titerbestimmung von Chamäleonlösungen durch Elektrolyse nach Treadwell und Jodometrie nach Volhard.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium des
städtischen höheren technischen Instituts zu Cöthen.)

VON DR. F. DUPRÉ.

(Eingeg. d. 2./3. 1904.)

Eine schnelle und dabei doch sichere Bestimmung des Titers einer Chamäleonlösung ist trotz der großen Anzahl von Titersubstanzen, welche in der Literatur angegeben sind, keineswegs eine leichte Aufgabe. Eisendraht, Mohrsches Salz, Oxalsäure usw. sind für sehr exakte Bestimmungen mehr oder weniger mit Fehlern behaftet. Eine sehr genaue Methode zur Feststellung des Wirkungswertes einer Kaliumpermanganatlösung ist die von Treadwell¹)

⁵⁸) Vgl. den Jahresbericht für 1901, Diese Z. 1902, 125.

⁵⁹) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1902, 1193.

⁶⁰) J. Soc. Chem. Ind. 1902, 1437.

⁶¹) Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1903, 631.

⁶²) J. Am. Chem. Soc. 1903, 244.

⁶³) Chem. Revue 1903, 96.

⁶⁴) J. Am. Chem. Soc. 1902, 1109.

⁶⁵) Vgl. Benedikt-Ulzer S. 191.

¹) Treadwell, Z. anal. Chem. 2, 68. — Dupré und von Kupfer. Diese Z. 15, 352.

angegebene mittels elektrolytisch gefällten reinsten Eisens. Letzteres Verfahren haben wir in der von Treadwell angegebenen Ausführung sehr häufig angewendet und stets die genauesten Resultate erhalten. Leider ist diese überaus exakte Methode etwas zeitraubend und verlangt einen in vielen technischen Laboratorien nicht immer anzutreffenden Apparat.

Hat man einmal den genauen Titer der Permanganatlösung nach Treadwell ermittelt, so macht es keine Schwierigkeiten mehr, den Eisengehalt eines Blumendrahtes festzustellen und letzteren zu benutzen, um von Zeit zu Zeit die Lösung auf Titerbeständigkeit zu prüfen. Bei Inangriffnahme eines neuen Vorrats von Blumendraht ist allerdings, da der Eisengehalt des letzteren schwankt, von frischem der Wirkungswert der Permanganatlösung auf elektrolytischem Wege nach Treadwell zu ermitteln.

Es lag nun nahe, neben dem oben erwähnten Verfahren nach einer anderen Methode auszuschauen, welche uns ermöglicht ebenso sicher und dabei weniger umständlich den Titer von Permanganatlösungen einzustellen. Ein solches Verfahren ist, wie wir durch zahlreiche Versuche erprobt haben, das jodometrische nach Volhard²⁾. Dieses arbeitet schnell und sicher, und der Endpunkt der Reaktion tritt mit solcher Schärfe ein, daß er selbst von einem ungeübten Auge mit Leichtigkeit erkannt wird.

Der Wert einer Methode, welche die eben erwähnten Vorzüge besitzt, liegt ganz besonders auf der Hand bei technischen Analysen, von denen häufig ein sehr großer Grad von Genauigkeit bei möglichst wenig Zeitverbrauch gefordert wird.

Volhard³⁾ gibt an, daß das zu verwendende Permanganat chloratfrei sein muß, was durch wiederholtes Umkristallisieren zu erreichen ist.

Wir haben eine Reihe von Handelspräparaten renommierter Firmen auf Chloratgehalt nach Volhards Angaben geprüft, indem wir eine geringe Menge KMnO_4 im Platintiegel erhitzten und nach und nach einige Stückchen Paraffin zugaben. Sobald kein Verglimmen mehr stattfindet, prüft man nach dem Ausziehen mit Wasser mittels Silbernitrat. Die von uns untersuchten Proben waren chloratfrei und ein Umkristallisieren infolgedessen unnötig; letzteres dürfte wohl bei guten Handelspräparaten stets unterbleiben können. Zur Ausführung der Titerstellung verfahren wir nach Volhard, verdünnten 10 ccm Jodkaliumlösung (ca. 0,5 g KJ enthaltend) mit etwa 150 ccm Wasser und fügten 5 ccm reine chlorfreie Salzsäure hinzu. Unter stetem Umrühren läßt man jetzt 20 ccm von der Permanganatlösung, deren Titer festgestellt werden soll, zu

dieser Mischung zufließen. Der wirksame Sauerstoff des Chamäleons macht eine äquivalente Menge Jod frei, welche in der Jodkaliumlösung gelöst bleibt. $\text{KMnO}_4 + 5 \text{KJ} + 8 \text{HCl} = 5 \cdot \text{J} + 6 \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Das ausgeschiedene Jod wird durch $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung zurückgemessen.

Der Endpunkt der Titration, der Übergang von blau in farblos, ist außerordentlich scharf. Volhard mißt die Thiosulfatlösung mit einer Lösung von doppeltchromsaurem Kalium, deren wirksamer Sauerstoff ebenfalls durch Eingießen in saure Jodkaliumlösung eine entsprechende Menge Jod abscheidet. Die Titerstellung der Thiosulfatlösung kann auch zweckmäßiger Weise durch eine richtig gestellte Jodlösung erfolgen. Nach Treadwell⁴⁾ hält sich eine Thiosulfatlösung, nachdem sie mindestens acht Tage gestanden, und der dem Kohlensäuregehalt des destillierten Wassers entsprechende Schwefel sich ausgeschieden hat, von nun an ohne weitere Veränderung. Diese Beobachtung, deren Richtigkeit ich bestätigen kann, ist bei Herstellung der Thiosulfatlösung zu berücksichtigen. Man stellt den Titer der Lösung erst ein, nachdem sie mindestens eine Woche gestanden hat.

Anstatt das ausgeschiedene Jod direkt mit Thiosulfat zurückzumessen, kann man auch in der Weise verfahren, daß man einen Überschuß von $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung zufügt und ihn mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung zurücknimmt. Wir haben jedesmal bei den einzelnen Versuchen zunächst von blau auf farblos titriert, d. h. das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung direkt bestimmt; zur Kontrolle verfahren wir hierauf umgekehrt und haben farblos auf blau titriert; es wurde eine überschüssige Menge $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlösung zugefügt und der Überschuß mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung zurückgemessen. Trotzdem die Differenzen nach beiden Methoden außerordentlich gering sind, empfiehlt sich doch das erstere Verfahren nicht nur der Kürze wegen, sondern auch deshalb, weil der Endpunkt der Titration von blau auf farblos schärfer sichtbar ist als umgekehrt. Das Rücktitrieren mit Jod, welches absolut unnötig ist, kann auch durch Benutzung zweier Lösungen eine Häufung von Ablesungsfehlern herbeiführen.

Auf meine Veranlassung haben die Herren Fr. Jordan und O. Vetter eine Reihe von Versuchen im hiesigen Laboratorium ausgeführt, von denen einige hier nachstehend folgen. Die untersuchten Chamäleonlösungen I—III hatten sämtlich mindestens einen Monat gestanden, ehe zur Einstellung des Titers geschritten wurde.

Die nachfolgenden Zahlen geben an, wieviel Gramm Eisen einem Kubikzentimeter Chamäleonlösung entspricht. Die Zahlen der Lösungen I und III sind Durchschnittszahlen von Versuchsserien.

²⁾ Liebig's Ann. 198, 333; Z. anal. Chem. 20, 274.

³⁾ Liebig's Ann. 198, 318.

⁴⁾ Lunge Chem.-techn. Untersuchungs-m. 1, 113.

	Elektrolytisch nach Treadwell.	Jodometrisch nach Volhard. (Direkte Titration mit Thiosulfat.)
Lös. I.	0,005545	0,005544
	0,005542	0,005541
Lös. II.	0,005962	0,005964
	0,005949	0,005950
	0,005946	0,005950
	0,005955	0,005961
Lös. III.	0,006300	0,006300
	0,006302	0,006300

Lunge⁵⁾ gibt an, daß bei dieser theoretisch ganz richtig verlaufenden Methode, in praxi die Ablesungsfehler sich häufen, weil

⁵⁾ Lunge, Chem.-techn. Untersuchungs-m., 102.

zwei Normallösungen, auf deren Genauigkeit alles ankomme, benutzt werden, und infolgedessen leicht Differenzen von einigen $\frac{1}{10}\%$ entstehen können. Wir haben das nicht finden können und durch eine große Anzahl von Analysen festgestellt, daß die jodometrische Methode nach Volhard fast dieselben Zahlen gibt wie die elektrolytische nach Treadwell. Ein Beweis dafür ist das angeführte Analysenmaterial. Die Häufung der Ablesungsfehler läßt sich ja bei der Volhardschen Methode durch direkte Titration mit Thiosulfat vermeiden. Wir können daher nicht umhin, die Methode als eine der schnellsten und sichersten zur Titerbestimmung von Chamäleonlösungen zu bezeichnen.

Referate.

I. 4. Chemie der Nahrungs- und Genußmittel. Wasserversorgung.

Verfahren zur Reinigung von Schmutzwässern mittels biologischer Filtration unter abwechselnder Belüftung und Flüssigkeitsdurchlauf. (Nr. 150362. Kl. 85c. Vom 14/5. 1901 ab. Ferdinand Eichen in Wiesbaden.)

Braunkohlenkoks und Torfkoks sind dem Steinkohlenkoks bei biologischen Filteranlagen wesentlich überlegen und liefern bei gleicher Einrichtung der Filter und sonst gleichen Bedingungen ein wesentlich reineres Wasser als der Steinkohlenkoks. Ein Verschlammen oder Zerfallen des Braunkohlen- oder Torfkoks findet nicht statt.

Patentsanspruch: Verfahren zur Reinigung von Schmutzwässern mittels biologischer Filtration in der Weise, daß bei dem jedesmaligen Ablassen des Abwassers Luft in das Filter nachströmen und noch eine Zeitlang auf den Filterstoff und die darin zurückgehaltenen Substanzen einwirken kann, dadurch gekennzeichnet, daß als Filterstoffe Braunkohlen- oder Torfkoks (Grudekoks) allein oder neben anderen Filterstoffen benutzt werden.

Wiegand.

Verfahren zum keimfreien Abfüllen und Verpacken sterilisierter Flüssigkeiten oder fettiger Stoffe, wie Milch, Butter o. dgl., in einem ununterbrochenen Arbeitsgange. (Nr. 149626. Kl. 53e. Vom 1./6. 1901 ab. Charles de Bock in St. Josse ten Noode b. Brüssel.)

Die zum sterilen Verpacken von Milch, Butter usw. dienenden Blech- usw. Gefäße wurden bei der Verpackung in Reihen, durch je ein Metallrohr miteinander verbunden, angeordnet. Nach vorliegendem Verfahren sind die Gefäße durch je zwei Metallrohre, ein oberes und ein unteres, verbunden, was den Vorteil gewährt, daß die in den Gefäßen eingeschlossene Luft nach Maßgabe der fortschreitenden Füllung durch die oberen Verbindungsrohre entweichen kann, ohne daß sie ein Schäumen, Auftreten von Blasen usw. in der Masse bewirkt.

Patentsanspruch: Verfahren zum keimfreien Abfüllen und Verpacken sterilisierter Flüssig-

keiten oder fettiger Stoffe, wie Milch, Butter o. dgl., in einem ununterbrochenen Arbeitsgange in mit zusammendrückbaren Metallröhren versehene Gefäße, dadurch gekennzeichnet, daß die Stoffe in die geneigt angeordneten, durch im Inneren sich nicht fortsetzende Röhren miteinander verbundenen Verpackungsgefäße derartig eingeführt werden, daß sich letztere allmählich mittels der unteren Verbindungsrohre füllen, während durch die oberen die in den Gefäßen enthaltene Luft o. dgl. entweicht, worauf die Röhren in bekannter Weise zusammengedrückt, durchgeschnitten und verlötet werden. Wiegand.

Verfahren zur Beschleunigung des Entbitterns amygdalinhaltiger Samen durch Spaltung des Amygdalins mittels des in ihnen enthaltenen Ferments in Gegenwart von Wasser. (Nr. 150277. Kl. 53k. Vom 10/5. 1903 ab. Friedrich Lodholz in Freiburg i. Br.)

An Stelle des bisherigen Stehenlassens der Samen in feuchtem Zustande und Entfernen der flüchtigen Zersetzungsprodukte durch Erwärmen wird nach vorliegendem Verfahren das vollständige Eintreten des Wassers in die Samen beschleunigt, so daß die Spaltung des Amygdalins in Dextrose, Bittermandelöl und Blausäure in viel kürzerer Zeit erfolgt.

Patentsanspruch: Verfahren zur Beschleunigung des Entbitterns amygdalinhaltiger Samen durch Spaltung des Amygdalins mittels des in ihnen enthaltenen Ferments bei Gegenwart von Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß man die Samen einem Vakuum aussetzt, dann Wasser in das Vakuum eintreten läßt und darauf einen Druck in Gegenwart des Wassers auf sie ausübt.

Wiegand.

Apparat zur Gewinnung von Fett aus Abwässern. (Nr. 149551. Kl. 23a. Vom 12./8. 1902 ab. Verwertung städtischer Abfälle, G. m. b. H. in Frankfurt a. M. Längste Dauer: 2./4. 1916. Zusatz zum Patente 126672 vom 3./4. 1901.)

Patentsanspruch: Eine Abänderung des durch Patent 126672 geschützten Apparats zur Gewinnung von Fett aus Abwässern, dadurch gekennzeichnet, daß der Fettbehälter (a) mit einer An-