

meiden, wenn man zuerst mit den vorgeschriebenen 1 ccm konz. Salzsäure ganz kurze Zeit erhitze und dann erst die 100 ccm heißes Wasser zusetze³⁾. Sie fahren dann fort: „Ändert man in diesem Sinne die Lunge'sche Vorschrift ab, so bekommt man für den gleichen Pyrit auch stets dieselben, nur innerhalb der gewöhnlichen Versuchsfehler schwankenden Zahlen. So haben wir beim internationalen Pyritmuster gefunden 48,69—48,86%. „Jedenfalls läßt sich der Fehler in sehr einfacher Weise, wie angegeben, vermeiden, so daß dann gegen die Genauigkeit der Lunge'schen Methode nichts mehr einzuwenden ist“. Dann erst kommen die Ausführungen über die längst bekannten Methoden zur Schwefelbestimmung durch Verbrennung im Sauerstoffstrom und die Beschreibung der Form, welche Dennstedt und Haßler dieser Methode gegeben haben — aber ohne Anführung eines einzigen Zahlenbeleges. Es ist also einfach nicht wahr, wenn die Herren Dennstedt und Haßler jetzt, unter Berufung auf die Mitteilung vom September 1905, sagen, sie hätten „bereits früher gezeigt, daß die Verbrennung nach der Methode der vereinfachten Elementaranalyse im Sauerstoffstrom zu absolut genauen Resultaten führt“. Sie haben das weder damals, noch sonst irgendwie „gezeigt“, sie haben es nur behauptet.

4. Aber das vielleicht Sonderbarste ist, daß sie heute, d. h. in dieser Z. 19. 1669 (1906), eine Spalte vor der eben erwähnten Behauptung, die identischen 48,69—48,86% als die im Hamburger Staatslaboratorium durch Verbrennung gefundenen Zahlen hinstellen! Diese Identität entspricht nicht etwa einem wunderbaren Zufalle, wogegen sowohl a) bei der von Dennstedt und Haßler (angeblich) abgeänderten Lunge'schen Methode, wie auch b) bei der Verbrennungsmethode von Dennstedt und Haßler genau dieselben 48,69—48,86% erhalten worden wären, denn heute berufen sie sich für Methode b) auf dieselbe Stelle ihres Aufsatzes in dieser Z. 18, 1553 (1905), die dort mit vollster Bestimmtheit nur für Methode a) paßt! Erkläret mir, Graf Oerindur usw.

Aus diesem Wirrwarr einen Ausweg zu finden, ist wahrlich nicht meine Sache. Wie sich die Herren Dennstedt und Haßler auch dazu stellen mögen, so wird man mir nach den hier gegebenen Proben doch nicht zumuten, die Polemik mit ihnen weiter zu führen.

Es kann mir persönlich absolut gleichgültig sein, welche Methode der Schwefelbestimmung von den Chemikern überhaupt und im Pyrithandel insbesondere angewendet wird, da ich für diesen seit einer ganzen Reihe von Jahren keine Schiedsanalysen mehr angestellt habe. Meine Bemühungen zur Herbeiführung gleichförmiger Analysenmethoden, die mir schon unverhältnismäßig große Opfer an Zeit und Arbeitskraft gekostet haben, entspringen

³⁾ Ich habe in diese Z. 18, 1656 (1905) ausgeführt, daß ich selbst nie anders verfahren habe und daß also die „Abänderung“ meiner Methode durch die Herren D. u. H. nur eine vermeintliche ist.

ausschließlich meinem Wunsche, die Interessen der chemischen Technik zu fördern. Wenn mir dabei, wie im vorliegenden Falle, gewisse Unannehmlichkeiten erwachsen, so finde ich genügenden Ersatz dafür in der anderweitig nicht fehlenden Anerkennung der erzielten Resultate.

Abhängigkeit der Siedepunkte der Erdöldestillate vom Barometerstande.

Von LEO UBBELOHDE.

Vorläufige Mitteilung.

(Eingeg. d. 28.9. 1906.)

Der Einfluß des Luftdruckes auf die Höhe der Siedepunkte von Petroleumdestillaten ist bis jetzt nicht zahlenmäßig bekannt und wurde deshalb bei Destillationsproben von Erdölfraktionen nicht berücksichtigt. Wie unten gezeigt wird, sind die Fehler, welche durch Nichtberücksichtigung des Einflusses des Barometerstandes möglich sind, jedoch so erheblich, daß sie nicht vernachlässigt werden dürfen. Die oben bezeichnete Untersuchung soll die Grundlagen für eine Umrechnungstabelle zur Zurückführung der Siedepunkte auf den mittleren Barometerstand geben.

Begrundung,

Die Notwendigkeit der Untersuchung ist im folgenden kurz begründet durch Entwicklung einer Formel, welche den Wirkungsbereich des Barometerstandes auf die Destillationsergebnisse erkennen läßt. Es sei α der Unterschied im Siedepunkte für eine Änderung des Luftdruckes von 1 mm Quecksilber, es sei b der Luftdruck in Millimetern Quecksilber, dann ist $(b - 760) \cdot \alpha$ die Abweichung des Siedepunktes bei dem Luftdruck b vom Siedepunkte bei mittlerem Luftdruck 760 mm.

Ist ferner m die bei 1° Wärmeanstieg überdestillierende Menge, so weicht die beim Luftdruck b mm erhaltene Menge von der beim mittleren Luftdruck 760 mm erhaltenen Menge ab um

$$\Delta = (b - 760) \cdot \alpha \cdot m$$

Nun ist aber

$$m = \frac{M}{S}$$

wobei M die Gesamtmenge des angewandten Stoffes und S die Entfernung der unteren und oberen Siedegrenze des angewandten Stoffes bezeichnet¹⁾, folglich ist

$$\Delta = \frac{(b - 760)}{S} \cdot \alpha \cdot M,$$

¹⁾ Voraussetzung dabei ist, daß innerhalb gleicher Wärmeunterschiede gleiche Mengen überdestillieren. Dieses trifft gewöhnlich annähernd zu. Für die später zu berechnende Tabelle kommt diese Unsicherheit nicht in Betracht, da die Tabelle nur die Korrektion der Siedepunkte zum Gegenstande hat.

folglich ist

$$\Delta\% = \frac{(b - 760)}{S} \cdot a \cdot 100 \dots \dots 1)$$

Der Fehler in Prozenten der überdestillierenden Menge bei Nichtberücksichtigung des Einflusses des Luftdruckes ist demnach umgekehrt proportional der Entfernung der Siedegrenzen S des destillierenden Stoffes und kommt deshalb besonders stark zur Geltung bei gut fraktionierten innerhalb enger Siedegrenzen siedenden Destillaten.

An dem folgenden Beispiel des Normalbenzins für Asphaltbestimmungen ist zu sehen, wie große Fehler möglich sind.

Die Rechnung ist unter Einsetzen des für Wasser ermittelten Wertes von $a = 0,037^\circ$ ausgeführt. Beim Normalbenzin ist $S = 20^\circ$. Es sei

$$b^1 - b^2 = 40 \text{ mm},$$

dann ist

$$\Delta\% = \frac{40 \cdot 0,037 \cdot 100}{20} = 7,4\%.$$

Der Fehler wird aber noch größer sein, da der Wert von a für Mineralöldestillate wesentlich größer sein dürfte als für Wasser.

Grundzüge.

Unbekannt ist in der Formel 1 nur der Faktor a . Dieser wird für verschiedene hoch siedende Stoffe ungleich groß sein.

Das Ziel der oben bezeichneten noch nicht zu Ende geführten Untersuchung ist deshalb, den Wert von a für alle in Frage kommenden Siedegrade den Säuregrad festzustellen. Dieses geschieht mittels einer Vorrichtung, welche gestattet, den Luftdruck in dem Destillationsapparat bei kontinuierlicher Destillation beliebig zu verändern.

Nach Feststellung des Wertes von a ist eine Tabelle zu berechnen, aus welcher die Änderungen aller in Frage kommenden Siedegrade innerhalb der möglichen Schwankungen des Barometerstandes ohne weitere Berechnung zu entnehmen sind. Es ist beabsichtigt, die Untersuchungen auf auch Terpentinöl und Kienöl auszudehnen.

Über Säurezahlen.

Von Dr. RICHARD FANTO

Privatdozent an der k. k. Hochschule für Bodenkultur
in Wien.

(Eingeg. den 5.9. 1906.)

Die Bestimmung der Säurezahl einer ganzen Reihe von Handelsprodukten ist für die angewandte Chemie sehr wichtig und findet besonders zur Charakterisierung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln, vielfach aber auch technischer Gebrauchsartikel ausgedehnte Anwendung.

Die Art und Weise der Ausführung dieser Bestimmung ist naturgemäß eine verschiedene, richtet sich nach der Beschaffenheit der betreffenden

Substanz und ist für jeden einzelnen der häufiger zur Untersuchung gelangenden Stoffe konventionell festgelegt.

Ich beabsichtige nicht, die einzelnen Ausführungsvariationen zu besprechen, sondern wende mich nur gegen die wenig einheitliche, unwissenschaftliche und teilweise unrichtige Art und Weise, wie die Säurezahlen schließlich zum Ausdruck gebracht werden.

Es sei mir gestattet, einige wenige Beispiele anzuführen:

„Unter einem Säuregrad der Milch versteht man: nach Soxhlet & Henkel jene Anzahl ccm $1/4$ -n. Lauge, welche zur Neutralisation von 50 ccm Milch erforderlich sind, nach Thörner & Pfeiffer jene Anzahl ccm $1/10$ -n. Lauge, die zur Neutralisation von 100 ccm Milch erforderlich sind.“

„Unter einem Säuregrad eines Fettes versteht man nach Kötsdorfer die Anzahl ccm norm. Lauge, die zur Sättigung der in 100 g, nach Bursy in 100 ccm Fett enthaltenen freien Säuren nötig sind.“

„Unter Säurezahl eines Fettes versteht man die Anzahl mgKOH, welche zur Neutralisation der in 1 g Fett enthaltenen freien Fettsäuren notwendig sind.“

Abgesehen von der ganz überflüssigen Komplikation, die die einem Zwecke dienenden zwei verschiedenen Begriffe Säurezahl und Säuregrad in die Fettanalyse bringen, sehen wir, daß Säuregrade auf die verschiedenste Weise, durch gewisse Mengen ccm $1/4$ -n., $1/10$ -n. und norm. Lauge, bezogen auf verschiedene Mengen ccm und Gramme des betreffenden Stoffes, ausgedrückt werden, während die Säurezahl eines Fettes, die ja auch maßanalytisch bestimmt wird, mgKOH bedeutet.

Daß einerseits diese Verschiedenheiten den Begriff der Säurezahlen komplizieren, andererseits zu Wechselungen Anlaß geben, liegt auf der Hand.

Bei den Säurezahlen einiger Stoffe wird diese Mannigfaltigkeit in der Ausdrucksweise wohl vermieden, aber dafür wesentlich durch grobe Unrichtigkeiten ersetzt; z. B. bei Wein. Die Gesamtsäure eines Weines wird durch Titration mit $1/5$ -n. oder $1/10$ -n. Lauge ermittelt und als Weinsäure berechnet.

In geradezu raffinierter Weise wurde gerade die Weinsäure ausgewählt, von der wir wissen, daß sie in freiem Zustande in einem reifen Wein gar nicht oder nur spurenweise, in gebundenem Zustande nur in untergeordneten Mengen vorhanden ist.

Unrichtig ist es natürlich auch, die flüchtigen Säuren des Weines als Essig-, die Säuren in Fruchtsäften und Gelées als Äpfelsäure zu berechnen usw. usw.

Alle diese Übelstände lassen sich nun auf die leichteste Art und Weise beseitigen.

Säuren sind Verbindungen, deren wässrige Lösungen Wasserstoff als Ion enthalten, und alle charakteristischen Reaktionen der Säuren sind nur diejenigen des ionisierten Wasserstoffes; durch Titration, Säurezahlen werden in der Praxis fast