

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 innerhalb der möglichen Schwankungen des Barometerstandes ohne weitere Berechnung zu entnehmen sind. Dies 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

durchwegs maßanalytisch ermittelt<sup>1)</sup>), erfahren wir direkt niemals, welche Säure vorliegt, sondern nur wie groß die Menge der aktuellen und potentiellen Wasserstoffionen in der betreffenden Substanz ist.

Das Einfachste und auch theoretisch Richtigste wäre es nun, die Säurezahlen oder Grade durch die maßanalytisch direkt ermittelbaren Mengen des ionisierbaren und ionisierten Wasserstoffes auszudrücken und zu sagen: Die Säurezahl eines Stoffes beträgt  $x$  mg d. h. in 100 ccm oder 100 g des betreffenden Stoffes sind  $x$  mg  $H^+$  enthalten.

Es sei gleich hier bemerkt, daß der Einführung dieser Ausdrucksweise in der Weinanalyse scheinbar ein Hindernis entgegensteht. Bei der Beurteilung eines Weines bildet der sogenannte Extraktrest, Gesamtextrakt minus fixer Säuren (berechnet als Weinsäure)

usw. heute noch einen wichtigen, nicht zu umgehenden Faktor; da aber durch einfache Multiplikation der als mg  $H^+$  ermittelten Säurezahlen mit dem Faktor 0,0744 der entsprechende Weinsäurewert erhalten werden kann, so liegt auch hier kein Grund vor, an der falschen Ausdrucksweise für die Säurezahl festzuhalten.

Konsequenter Weise wären dann Verseifungszahlen durch die ermittelte Menge  $OH^-$  auszudrücken, aber natürlich auf die Basis 1 g zu beziehen, da die Zahlen sonst unverhältnismäßig groß ausfallen würden.

ein solches Sandbad in der Regel aufgestellt wird, ist der Abzug, und da zeigte sich sehr bald, daß die Brenneröffnungen sich zusetzten, daß die Stellschrauben nach kurzer Zeit sich infolge der zerstörenden Wirkung der Wasser- und Säuredämpfe nicht mehr lösten, und daß aus demselben Grunde die Düsen des Gaszutrittrohres verstopft wurden. Die hieraus erwachsenden Übelstände sind jedem bekannt. Eine seit mehreren Jahren erprobte praktische Neuerung besteht in folgendem:

Ein Sandbad von 400 × 480 mm (Fig. 1) hat zwei, 480 mm lange Brennerröhren mit je zwei Reihen elf und zwölf Einlochspecksteinbrennern, die mit der Basis in einem Winkel von 90° zueinander stehen, und zwar kommt auf die Lücke zweier Brenner der einen Reihe ein Brenner der anderen Reihe. Die Brennerröhren stehen 150 mm von-



Fig. 1.

### Nichtrostender Sandbadbrenner.

Von ALEXANDER MÜLLER.

Chemiker der Firma Wm. H. Müller & Co., Rotterdam.

Zur Heizung der gebräuchlichen Sandbäder für Laboratorien diente bekanntermaßen ein S-förmiges Brennerrohr, das nach dem Bunsenprinzip mit Luft gemischtes Gas durch feine Öffnungen unter dem Sandbade austreten ließ. Das Brennerrohr konnte durch Stellschrauben nach oben oder unten verschoben werden, je nachdem hohe oder niedrige Temperatur verlangt wurde. Der Ort, wo

einander ab und sind 60 mm vom Boden des Sandkastens entfernt, während die Mündungen der Einlochbrenner 45 mm vom Sandkastenboden abstehen. Jede der  $1/2$  zölligen Brennerröhren trägt außerhalb des Abzuges einen Präzisionshahn, wodurch die Flammen auf das genaueste einstellbar sind. Werden die beiden Hähne so aufgedreht, daß die Flammen eine Größe von 18—20 mm haben, also noch 25 mm vom Sandkasten entfernt sind, so erhält das Sandbad eine überall gleichmäßige Temperatur, wodurch 100 ccm Wasser in einem Erlenmeyerkölbchen innerhalb kurzer Zeit auf 90—95° gebracht werden und bei dieser Temperatur verdampfen, ohne ins Kochen gekommen zu sein. Das Heizgestell ist ringsherum durch Asbestplatten vor Wärmeverlust geschützt. Ich habe solche Sandbäder jahrelang benutzt, ohne daß sie einer Reparatur bedurft hätten. Der Apparat ist durch D. R. G. M. Nr. 285 228 geschützt und

<sup>1)</sup> Burstin ermittelt den Säuregehalt von Ölen nicht maßanalytisch, sondern mittelst des Öl-säuremessers.