

			Erhitzungs- (dauer in Minuten)	Färbung nach Zusatz einiger Tropfen der Bleilösung	
I a)	Sodagemisch enthaltend 0,000 0144 g SO ₄ = 0,000 0048 g S		7	stark gelb	
b)	" " 0,000 0091 g SO ₄ = 0,000 00303 g S		6	deutlich gelblich	
II a)	" " 16 qcm bestes Kanzleipapier (Wasserzeichen: Reichsadler)		8	undurchsichtig	
b)	" " 16 qcm gutes Kanzleipapier (ohne Wasserzeichen)		10	braungelb	Färbung bestimmt in je 1 g des 21 g betragenden Filtrates der Schmelze
c)	" " ca. 25 qcm gewöhnliches Filterpapier in Bogenform (Firma Fl.) . .		9	braungelb	
d)	" " 2 Stück schwachgummiertes französ. Zigarettenpapier „Job“ (Firma Jean Bardon); gummiert Rand 1 mm breit, Gewicht der beiden Papiere = 0,08 g		9	gelblich	
III a)	" " 1 Gerstenkorn (II. Qual.)		7½	stark gelb	
b)	" " 2 Malzkörner (Wassergehalt der Probe = 6,15%, Extraktausbeute im Feinmehl = 71,25%, auf Trockensubstanz ber. = 75,91% ⁴⁾) . .		8½	braungelb	
c)	" " 2 Malzkörner (Wassergehalt = 4,89%, Extraktausbeute im Feinmehl = 74,20%, auf Trockensubstanz berechnet = 78,01%) . .		8	bräunlichgelb	
IV	" " S-freies Filterpapier (Heizflüssigkeit: Ligroin)		8	gelb	

⁴⁾ Die Malzprobe nebst deren Bestimmungen an Extraktausbeute usw. verdanke ich dem Entgegenkommen der Görlitzer Aktienbrauerei. — Näheres über die Bestimmung des Extraktgehaltes findet man z. B. in Röttgers „Kurzes Lehrbuch der Nahrungsmittelchemie 1903, 398.

gewickelt und mit einem Platindraht (am Glasstäbe befestigt) umwunden. Das Röllchen läßt man in einer Spirituslampe oberflächlich verkohlen und richtet auf dasselbe mittels eines Lötrohres die Stichflamme des Spiritusbrenners. Bei ruhigem und gleichmäßigem Blasen mit dem Lötrohre ist die Reduktion in 3 Minuten beendet. Man legt nun in der bekannten Weise die mit Wasser angefeuchtete Schmelze auf ein blankes Silberstück, oder man benutzt das Filtrat der Schmelze zur Prüfung mit Bleilösung. Ich glaube, daß diese Form des qualitativen Nachweises von Sulfat neben Fluorid an Einfachheit nicht viel zu wünschen übrig läßt.

Kritisches zu Ehrenfelds Arbeit: „Zur quantitativen Scheidung von Sulfaten und Fluoriden“.

Durch meine Untersuchungen über den Nachweis von Schwefelsäure neben Flußsäure⁵⁾ veranlaßt, veröffentlichte voriges Jahr Ehrenfeld zusammen mit A. Indra eine andere analoge Methode, die darauf beruht, die Reduktion von Sulfat zu Sulfid durch Erhitzen mit Zinkstaub vorzunehmen und den durch verd. Schwefelwasserstoff qualitativ wie üblich nachzuweisen, während quantitativ derselbe jodometrisch bestimmt wird. Nach Angaben von Ehrenfeld besitzt dieser Nachweis den Vorzug, bequemer und genauer zu sein als der

meinige, da der ungünstige Einfluß von Fluorid auf Sulfat bei der Reduktion durch einen Zusatz von Kiesel säure und Tonerde ausgeschaltet wird. — Was nun die qualitative Seite des Ehrenfeldschen Nachweises betrifft, so ist zu bemerken, daß Zinkstaub meßbare Mengen von Schwefelverbindungen enthält, die mit verd. Schwefelsäure (15 bis 20%) H₂S entwickeln. Dieser Gehalt an Schwefelverbindungen macht den qualitativen Nachweis Ehrenfelds bis zu einem gewissen Grade illusorisch, falls nicht an Stelle von Zinkstaub gepulvertes Zink „Kahlbaum“ benutzt wird, das als S-frei angesehen werden kann. [A. 104.]

Nachweis von Cruciferenölen in Öl- gemischen.

(Mitteilung aus dem Kgl. Materialprüfungsamt.)

Von D. HOLDE und J. MARCUSSON.

(Eingeg. 4/5. 1910.)

Für Kennzeichnung fetter Öle kommen zurzeit hauptsächlich neben wenigen qualitativen Reaktionen, die zum Teil auch nur bedingt zuverlässig sind, die sog. „quantitativen Reaktionen“, wie Jodzahl, Säurezahl, Verseifungszahl, Reichert-Meißlsche Zahl und Acetylzahl in Frage. Nur in wenigen Fällen ist es bisher gelungen,

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1909, 375.

⁶⁾ I. c.

scharf umgrenzte Individuen aus den Fetten abzuscheiden und für deren Kennzeichnung heranzuziehen. Beispielsweise dient die Isolierung von Cholesterin und Phytosterin zur Entscheidung der Frage, ob tierisches oder pflanzliches Öl vorliegt, Abscheidung von Arachinsäure läßt Schlüsse auf Gegenwart von Erdnußöl zu. Für den wissenschaftlichen Ausbau der Fettanalyse erscheint es geboten, auf dem angegebenen Wege weiter fortzuschreiten, zumal die „quantitativen Reaktionen“ in manchen Fällen, insbesondere beim Vorliegen komplizierterer Ölmischungen, oder wenn die zu erkennenden Beimengungen eines Fettes zum anderen nicht gerade sehr groß sind, leicht versagen.

Es ist uns nun vor kurzem gelungen, in der Abscheidung der Erucasäure ein Verfahren aufzufinden, das die wichtige Klasse der Cruciferenöle (Hauptvertreter Rüböl) in Ölgemischen leicht nachzuweisen gestattet. Erucasäure ist eine feste bei $33\text{--}34^\circ$ schmelzende ungesättigte Fettsäure der Ölsäurerreihe von der Formel $C_{22}H_{42}O_2$. Von den übrigen in natürlichen Fetten und Ölen vorkommenden ungesättigten Säuren (Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure usw.) unterscheidet sie sich durch ihren verhältnismäßig hohen Schmelzpunkt, ihr hohes Molekulargewicht (338) und die Schwerlöslichkeit ihres Bleisalzes in kaltem Äther.

Letztere Eigenschaft suchten wir zunächst zur Abscheidung der Erucasäure aus Ölmischungen heranzuziehen, machten aber die Beobachtung, daß die Löslichkeit des Bleisalzes durch Bleisalze flüssiger Fettsäuren, die sich stets neben Erucasäure in Fetten und Ölen finden, stark beeinflußt wird. Verwandelt man Rübolsäuren, die sehr reich an Erucasäure sind, in Bleisalze und behandelt diese bei Zimmerwärme mit trockenem Äther, so lösen sich anfangs nur die Bleisalze der flüssigen Fettsäuren auf, während das Bleisalz der Erucasäure und der im Rüböl enthaltenen gesättigten Fettsäuren ungelöst bleibt. Bei mehrstündigem Behandeln mit Äther bei Zimmerwärme löst sich aber allmählich das erucasaure Blei auf, nach Stehen über Nacht waren bei einer Probe, zu der 3 g Rübolsäure und 85 ccm trockener Äther angewandt waren, nur noch geringe Mengen von Bleisalzen ungelöst. Noch ungünstiger lagen die Verhältnisse, als die Fettsäuren einer Mischung von Leinöl mit 20% Rüböl in Form ihrer Bleisalze einer Ätherbehandlung unterworfen wurden. Die in der Kälte unlöslich verbleibenden Bleisalze enthielten fast ausschließlich hochschmelzende gesättigte Säuren. Der eingeschlagene Weg war somit nicht weiter gangbar.

Dagegen führte die nachfolgend beschriebene Arbeitsweise, welche auf der verschiedenen Löslichkeit der festen gesättigten Fettsäuren, der Erucasäure und der flüssigen Fettsäuren in Alkohol beruht, in einfacher Weise zu dem erstrebten Ziele:

20—25 g der auf Gegenwart von Erucasäure zu prüfenden Fettsäuren werden im doppelten Raumteil 96%igem Alkohol gelöst und in einem weiten Reagensglase mit Hilfe einer Eis-Viehsalzmischung auf -20° unter Röhren mit einem Glasstab abgekühlt. Der entstehende Niederschlag von vorwiegend gesättigten Fettsäuren wird im Kältetrichter, wie er zur Bestimmung des Paraffingehaltes von Ölen nach dem Alkohol-Ätherverfahren verwendet wird, bei

-20° abgesaugt und mit gekühltem Alkohol etwas ausgewaschen. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand mit dem vierfachen Raumteil 75 volumenprozentigem Alkohol aufgenommen und wiederum auf -20° abgekühlt. (Man kann natürlich auch unter Vermeidung des Eindampfens durch geeigneten Wasserzusatz die erforderliche Alkoholkonzentration herbeiführen.) Die nunmehr bei Gegenwart von Cruciferenölen langsam, im Verlauf von etwa einer Stunde, entstehende durch Röhren beförderte krystallinische Fällung, welche nach dem Absaugen und Auswaschen mit gekühltem 75%igem Alkohol rein weiß erscheint, besteht zum größten Teil aus Erucasäure. Man löst sie mit warmem Benzol oder Äther vom Filter, das zuvor aus dem Kältetrichter herauszunehmen ist, dampft die Lösung ein und verwendet den Rückstand zur Molekulargewichtsbestimmung nach dem Titrationsverfahren. Das Molekulargewicht liegt, falls im Ausgangsmaterial Rüböl oder ein sonstiges Cruciferenöl zugegen war, zwischen 310 und 320 (reine Erucasäure 338). Es ist natürlich nicht schwierig, die geringen, das Molekulargewicht erniedrigenden Verunreinigungen (wenig feste Säure und Ölsäure) zu entfernen, indessen ist für technische Analysen der angegebene Molekulargewichtsbefund vollkommen ausreichend. (Die flüssigen, von Erucasäure freien Fettsäuren anderer Öle haben wesentlich niedrigeres Molekulargewicht als Erucasäure, z. B. Ölsäure 282, Linolsäure 280, Linolensäure 278.) Zur Ergänzung der Molekulargewichtsbestimmung kann noch der Schmelzpunkt ermittelt werden, der in der Regel etwas unter 30° liegen wird, sowie die Jodzahl, welche für reine Erucasäure 75,1 beträgt.

Der bei der ersten Fällung aus 96%igem Alkohol ausfallende Niederschlag besteht im allgemeinen aus festen gesättigten Säuren. War aber der Gehalt der geprüften Fettsäuren an Erucasäure beträchtlich, so fällt auch ein Teil der Erucasäure mit den gesättigten Säuren gleichzeitig aus. Trotzdem bleibt bei Verwendung von 20—25 g Ausgangsmaterial noch so viel Erucasäure in der alkoholischen Lösung, daß bei dem nachfolgenden Abkühlen der gelösten Säuren in 75%igem Alkohol eine zur Molekulargewichtsbestimmung genügende Menge ausfällt.

Bei hohem Gehalt des Ausgangsmaterials an gesättigten Fettsäuren, z. B. bei Tran, bildete sich beim Abkühlen der Fettsäuren im doppelten Raumteil 96%igem Alkohol bei -20° ein so starker Niederschlag, daß die Filtration sehr erschwert wurde. Für solche Fälle empfiehlt es sich, die alkoholische Lösung zunächst auf 0° abzukühlen, und bei dieser Temperatur abzusaugen, um die Hauptmenge der festen Säuren zunächst zu entfernen. Die weitere Verarbeitung des Filtrates erfolgt dann wie oben angegeben.

Beim Abkühlen der Fettsäuren in 75%igem Alkohol können geringe Mengen nach dem Behandeln mit 96%igem Alkohol in Lösung verbliebener fester Fettsäuren auch bei Abwesenheit von Cruciferenölen ausfallen. Diese sind durch höheren Schmelzpunkt und niedriges Molekulargewicht leicht von Erucasäure zu unterscheiden.

Mit Hilfe des angegebenen Verfahrens haben sich beispielsweise noch 20% Rüböl in Leinöl scharf nachweisen lassen. Die abgeschiedene Roh-

erucasäure (0,74 g) hatte das Molekulargewicht 321,5 und schmolz nahe bei 30°.

Wertvolle Dienste hat das Verfahren bei Untersuchung eines Brennöles geleistet, das aus leichtem Mineralöl und aus einem Gemisch verschiedener fetter Öle bestand. Die Menge des Mineralöls war nach dem Verfahren von Spitz und Höning leicht festzustellen. Die aus der Probe abscheidbaren Fettsäuren hatten die Verseifungszahl 194 und die Jodzahl 117. Sie rochen deutlich nach Tran und geben auch eine Reihe sonstiger für Tran charakteristischer Reaktionen. Nach dem Ausfall der Phytosterinacetatprobe, welche einen Schmelzpunkt der natürlichen unverseifbaren Anteile des fetten Öles von 129° ergab, lag die Annahme nahe, daß neben Tran pflanzliches Öl, und zwar Rüböl zugegen sei, das bekanntlich vielfach zur Herstellung von Brennölen verwendet wird. Die oben angeführten Konstanten der Fettsäuren ließen freilich keinerlei Schluß auf Gegenwart von Rüböl zu. Es gelang indessen, durch Behandeln der Fettsäuren mit Alkohol bei —20° beträchtliche Mengen Roherucasäure vom Molekulargewicht 314 und der Jodzahl 57 abzuscheiden und so den sicheren Nachweis der Gegenwart von Rüböl zu erbringen.

In der Literatur ist allerdings angegeben¹⁾, daß Trane vielfach Erucasäure enthalten, indessen ist der Gehalt an dieser Säure offenbar sehr gering. Er kommt bei dem von uns ausgearbeiteten Prüfungsverfahren, wie durch besondere Untersuchungen an Waltran und Lebertran nachgewiesen wurde, überhaupt nicht in Frage. Die geringen Erucasäremengen bleiben auch bei —20° in 75%igem Alkohol gelöst.

Das neue Verfahren soll noch an einer größeren Zahl von Ölen und Ölmischungen erprobt werden. Über die Ergebnisse wird später ausführlich berichtet werden.

Herr Dr. H. Schmidt hat uns bei Ausführung der im vorstehenden beschriebenen Versuche mehrfach in dankenswerter Weise unterstützt.

[A. 102.]

Die Zusätze für die Wasserreinigung.

(Eingeg. 30./5. 1910.)

1. Bemerkungen: In meiner in 23, 878 dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung scheint, nach einer mir zugegangenen Zuschrift, der Passus auf Seite 880, erste Spalte unten, die alkalischen Wässer betreffend, mißverstanden werden zu können. Wenn ich sagte, das in den sogenannten alkalischen Wässern enthaltene Alkali-(Bi-)carbonat fungiere als „negative“ Härté, da es imstande sei, eine äquivalente Menge Nichtcarbonathärte aufzuheben, so handelt es sich natürlich nur um eine Wirkung des aus jenem hervorgehenden Monocarbonats. Diese letztere erstreckt sich aber selbstverständlich nicht auf Nichtcarbonate des gleichen Wassers, da ja solche — nach unserer technischen Betrachtungsweise — in alkalischen Wässern nicht ent-

¹⁾ Berl. Berichte 40, 3572 (1907) und Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten 1908, 894.

halten sein können; vielmehr ist sie auf eine dem alkalischen Wasser irgendwie gebotene, hypothetisch angenommene Nichtcarbonathärte zu beziehen, z. B. diejenige einer Chlorcalciumlösung, wie sie etwa im Verfahren zur Reinigung alkalischer Wässer (nach A II der Übersichtstafel meiner „Vorschläge“) anzuwenden wäre.

Ferner wollte ich mit den Worten „wie es übrigens auch in dem von Dra we selbst angeführten Beispiel zum Ausdruck kommt“ nicht, wie fälschlich verstanden worden ist, an das am Schluß der Abhandlung des genannten Autors gebrachte spezielle Beispiel eines Versuches zur Bestimmung des Kalk- und Sodaatzes anknüpfen, sondern, was sich eigentlich aus dem Zusammenhang ergibt, an das von Dra we nur allgemein berührte Beispiel der alkalischen Wässer, dessen Fazit in Dra we s Worten lautet: „In den angegebenen Formeln ist daher b um die Zahl d zu verringern.“

Was das ebenerwähnte Enthärtungsbeispiel betrifft, so hatte ich inzwischen Veranlassung, die früher nicht von mir kontrollierten Zahlen Dra we s nachzuprüfen. Es ergibt sich da ein ganz unmöglich niederer Wert für den ermittelten Soda- oder Sodabedarf, nämlich 87,72 g Na₂CO₃ pro Kubikmeter, während nach der von Dra we angegebenen Zusammensetzung des Wassers mindestens 106 g zu erwarten wären. Da ein grober Rechenfehler nicht vorliegt (die Zahl müßte allerdings bei genauer Berechnung nach Dra we s Formel 88,5 g lauten), ein so erheblicher Bestimmungsfehler bei einem geübten Analytiker aber ausgeschlossen erscheint, übrigens, wie ich in meiner Abhandlung schon bemerkte, gegen die Grundlagen des Verfahrens nichts einzuwenden ist, so bleibt nur die Annahme eines Schreib- oder Druckfehlers in den Zahlen der Wasseranalyse. Würde hier z. B. die Nichtcarbonathärte („Resthärté“ nach Dra we) nicht 5,6, sondern 4,6° betragen, so stünde die ermittelte Soda-zahl mit diesem Wert in gutem Einklang. Andernfalls wäre eine so ausgezeichnete Enthärtung, wie sie Dra we in seinen Kontrollversuchen erzielt, unmöglich gewesen, wobei ich davon absehen will, daß selbst bei einem paradigmäßig durchgeföhrten Laboratoriumsversuch eine Reinigung bis auf „weniger als einen deutschen Härtgrad“ wegen der bekanntlich doch immerhin einen Grad etwas übersteigenden Löslichkeit des Calciumcarbonats schon theoretisch ausgeschlossen erscheint.

2. Berichtigung: In dem Nachtrag zu meiner obenerwähnten Abhandlung habe ich den Namen Ristenpart wiederholt fälschlich Risten-kamp geschrieben, was ich hiermit berichtigten möchte.

Stuttgart, den 28./5. 1910.

Dr. Franz Hundeshagen. [A. 126.]

Zu vorstehenden Bemerkungen äußere ich mich wie folgt:

1. Bei alkalibicarbonathaltigen Wässern kann auch nach meiner Ansicht die Gesamthärte nur aus Bicarbonaten von Calcium und Magnesium bestehen. Bei der Berechnung der Zusätze für diesen Fall ist meine Angabe auf Seite 53 dahin zu berichtigten, daß