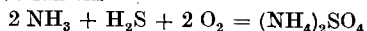


sulfat um. Aber ein Blick auf die summarische Gleichung des Walther Feld-Verfahrens



lehrt, daß an irgend einer Stelle das Manko an Schwefel, wenn in den Gasen mehr als 2 Ammoniak auf 1 Schwefelwasserstoff kommt, ersetzt werden muß. Entweder man muß Schwefelwasserstoff fremder Herkunft in den Prozeß einführen, oder, was die Regel sein wird, man stellt sich aus zugekauftem Schwefel oder Schwefelkies schweflige Säure her und bringt diese hinzu. Die Schwierigkeit besteht nur darin, diese Schwefelmenge genau zu dosieren, damit man nicht etwa einen Überschuß in das Verfahren hinein bekommt, der nutzlos wäre und verloren ginge.

Noch schlimmer ist es aber, wenn in den Gasen auf 2 Mol. Ammoniak mehr als 1 Mol. Schwefelwasserstoff enthalten ist. Denn in diesem Falle nimmt die Polythionatlösung alles Mehr nur sehr langsam auf. Während Schwefelammonium oder das seiner Zusammensetzung entsprechende Gemisch von Ammoniak und Schwefelwasserstoff sehr schnell mit Polythionat reagiert, wirkt freier Schwefelwasserstoff nur sehr träge, so daß die sonst zur Bewältigung des Schwefelammoniums ausreichenden Absorptionsapparate hier nicht entfernt genügen. Man bekommt schließlich nach Gleichungen, die die Walther Feld⁴⁾ entwickelt, freien Schwefel und Thiosulfat, und man könnte aus einem Teil dieses Schwefels Schwefeldioxyd erzeugen und mit seiner Hilfe das Thiosulfat in Polythionat rückverwandeln, womit der Kreislauf geschlossen wäre. Das Endergebnis wäre eine Oxydation des Schwefelwasserstoffes zu Schwefel mit Hilfe von Luftsauerstoff.

Es scheint mir aber sehr zweifelhaft, ob dieser Reaktionsverlauf angesichts der langsamen Wirkung von Schwefelwasserstoff auf Tetrathionat und noch mehr auf Trithionat sich wirklich wird durchführen lassen. Das ist um so bedauerlicher, als die meisten Kohlen-gase gerade einen Schwefelwasserstoffüberschuß aufweisen, namentlich wenn man sie gekühlt hat, wo sie mit dem Wasser, das stets in ihnen enthalten ist, rund die Hälfte ihres Ammoniakgehaltes zusammen mit einem kleinen Teil des Schwefelwasserstoffes niedergeschlagen haben, während die andere Hälfte des Ammoniaks mit der Hauptmenge des Schwefelwasserstoffes im gekühlten Gasstrom weiter geht und nun dem Walther Feld-Verfahren unterworfen werden soll. Meines Erachtens wird hier nichts anderes übrig bleiben, als dem gekühlten Gasstrom so viel Ammoniakgas hinzuzufügen, daß sein Verhältnis zum Schwefelwasserstoff wieder 2:1 wird. Dieses Ammoniak müßte man dem beim Kühlen des Gasstroms niedergefallenen Gaswasser entnehmen, oder aber man müßte, wenn dies nicht ausreicht, Ammoniak hinzukaufen.

Man sieht also, daß zur glatten Durchführung des Walther Feld-Verfahrens das Innehalten des Verhältnisses $\text{NH}_3:\text{H}_2\text{S} = 2:1$ notwendig ist, und daß man jeden Mangel an einen oder anderen durch Bezug von Ammoniak oder Schwefel oder Schwefelkies ausgleichen muß. Das Schlimmste ist nun aber, daß der Gasstrom nicht einmal von konstanter Zusammensetzung ist und daß sich in ihm das Verhältnis von NH_3 zu H_2S vom Beginn der Vergasung an bis zum Ende stetig ändert. Nun sollte freilich in einer Kokerei mit einer größeren Anzahl von Öfen, die in regelmäßigen Zeitabschnitten gezogen und frisch beschickt werden, sich jede Ungleichmäßigkeit in der Zusammensetzung des Gasstromes vermeiden lassen, indem jeweils in den einzelnen Ofenkammern alle Vergasungsstadien vertreten sein müßten. Aber diese Erwartung besteht nur in der Theorie. In Wirklichkeit werden eben im Kokereibetrieb die Kammern nicht in gleichen Zeitabschnitten gezogen, weil jeden Augenblick Umstände eintreten, die dazu zwingen, einzelne Kammern länger oder kürzer als normal ausstehen zu lassen. Tritt z. B. eine Stockung im Koksversand ein, so entleert man stundenlang nicht eine einzige Kammer, um dann plötzlich, wenn man wieder Koks abführen kann, gleich eine ganze Anzahl nacheinander zu entleeren und frisch zu beschicken. Ähnlich ist es, wenn die Kohlenzufuhr einige Stunden ausbleibt; aber auch der Schichtwechsel der Arbeiterschaft hat nicht selten im Gefolge, daß in der Nacht z. B. schnell eine ganze Reihe von Kammern besorgt wird, worauf dann die Belegschaft einige Stunden schlummert.

Solche zeitweiligen Änderungen in der Gaszusammensetzung, denen sich dann noch solche in der Stärke des Gasstromes anschließen, können den Chemismus des Walther Feld-Verfahrens gewaltig stören. In gewissem Grade kann man die Folgen von zeitlichen Schwankungen dadurch bessern, daß man möglichst große Mengen von Polythionatlauge vorrätig hält und so für ein Reservoir an Ammoniak und Schwefel sorgt, das einem plötzlichen Andrang oder Mangel gewachsen ist. Aber jede Reserve geht schließlich zu Ende; und so ist ein dauernder störungsfreier Betrieb nur denkbar, wenn eine regelmäßige chemische Kontrolle des Gasstromes in bezug auf Menge und Gehalt an Ammoniak und Schwefelwasserstoff und der Thionatlaugen auf ihre Zusammensetzung stattfindet. Aber es ist sogar ferner nötig, daß der Kokereibetrieb selbst so geführt wird, daß der Gasstrom keine erheblichen Schwankungen erleidet, und das wird wohl nur so durchzusetzen sein, daß er nicht

dem Hüttenmann unterstellt wird, der nur die eine Sorge hat, viel und guten Koks zu erzeugen, sondern dem Chemiker, der den Nebenprodukten die nötige Aufmerksamkeit widmet.

Trotz alledem zweifle ich nicht daran, daß das Walther Feld-Verfahren sich schließlich Eingang verschaffen wird; denn die Frage der Ausnutzung des Schwefelgehaltes der Kokereigase wird täglich dringender. Und wenn das Vorstehende dazu beitragen wird, seine Einführung zu erleichtern, so wird das der beste Lohn sein für die recht mühevollen und langwierigen Arbeiten, die nötig waren, um tiefer in seinen chemischen Charakter einzudringen. [A. 187.]

Die Bestimmung der Konzentration wässriger und alkoholischer Lösungen mittels des Eintauchrefraktometers.

Von Hofrat Dr. B. WAGNER, Sondershausen.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Hannover 1920, in der gemeinsamen Sitzung sämtlicher Fachgruppen.)

(Eingeg. am 13./9. 1920.)

Meine Herren!

Seitens der Geschäftsführung unseres Vereins wurde ich anfangs Juli gebeten, bei der diesjährigen Hauptversammlung einen Vortrag über: „Die Bestimmung der Konzentration wässriger und alkoholischer Lösungen mittels des Eintauchrefraktometers“ zu übernehmen. Nachdem ich bereits seit 20 Jahren mit dem Refraktometer arbeite, bin ich der Aufforderung gern nachgekommen.

Stets hat der Satz: „Zeit ist Geld!“ auch für alle Zweige der analytischen und angewandten Chemie große Bedeutung gehabt; um so mehr heute, unter dem Druck der bestehenden Verhältnisse.

Neben ihren beruflichen Hauptarbeiten suchen sowohl der Ingenieur, wie der Chemiker und der Physiker, Maschinen, Verfahren und Instrumente zu ersinnen, wodurch Menschenkräfte ausgeschaltet, also schneller und billiger Fertigprodukte geschaffen werden können.

Aber auch für die wissenschaftlichen Fabrik- und Handelslaboratorien gilt dieser Satz. Leider wird jedoch das Prinzip hier noch lange nicht durchschlagend genug befolgt. Man ist zu konservativ und kann sich nur schwer von altbewährten, scheinbar allein sicheren, wenn auch viel Zeit beanspruchenden Arbeitsmethoden trennen. Es muß angestrebt werden, Schnellmethoden, die sich mittels geeigneter Instrumente exakt und genau — ja oft genauer, als durch die bisher üblichen, umständlichen Methoden — ermöglichen lassen, auszuarbeiten.

Wie soeben Herr Professor Dr. Roth vorgetragen hat, sind die Refraktometer als solche instrumentale Hilfsmittel anzusehen.

Bereits im Jahre 1907 habe ich in Dresden auf der 79. Naturforscherversammlung und in Goslar auf der 12. Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker die wissenschaftlichsten Anwendungsmöglichkeiten des Zeiss'schen Eintauchrefraktometers besprochen. Das Instrument hat sich nicht nur bei uns, sondern auch im Auslande viele Freunde erworben.

In den folgenden Jahren sind von verschiedenen Stellen weitere Bestimmungsmöglichkeiten ausgearbeitet worden.

Trotzdem hat meines Erachtens das Instrument noch nicht die verdiente allgemeine Einführung in das Laboratorium gefunden.

Das Eintauchrefraktometer selbst ist Ihnen wohl allen aus früheren Vorträgen und Veröffentlichungen, besonders aber durch die soeben gehörten Ausführungen des Herrn Professor Roth, bekannt, so daß ich auf dessen nähere Beschreibung verzichten kann. Nur einige praktische Winke möchte ich geben, deren Beobachtung und Einhaltung erst ein exaktes Arbeiten ermöglichen.

Von größter Bedeutung ist die Ablesungstemperatur.

Man hüte sich, allzu schnell mit dem Refraktometrieren der einzelnen Lösungen zu verfahren. Von den Bechergläschen wird stets eins mit destilliertem Wasser, die übrigen mit den zu untersuchenden Lösungen beschickt und in das Schirmgestell des Temperierbades, das genau auf 17,5° eingestellt ist, eingehängt. Das Refraktometer taucht man zunächst in das destillierte Wasser. Liest man hier nach 2–3 Minuten den Skalenteil „15“ ab, so ist man sicher, daß die Lösungen und das Prisma die vorgeschriebene Temperatur von 17,5° angenommen haben. Trotzdem prüfe man stets noch etliche Lösungen mit den speziell dafür konstruierten Stifftthermometern, die gleichzeitig als Rührer dienen. Das Refraktometer muß mindestens 2 Minuten in die zu untersuchende Flüssigkeit eintauchen, ehe man die Ablesung vornimmt. Eine unscharfe, zuweilen verschleierte Linie oder eine Doppellinie deuten stets auf Temperaturverschiedenheiten zwischen Lösung und Glasprisma hin. Der so angenommene Skalenteil würde daher ungenaue Resultate geben. Das Abspülen des Prismas muß mit temperiertem Wasser, das Abtrocknen schnell und mit leichter Hand geschehen, damit sich die Temperatur des Prismas nicht allzu weit von 17,5° entfernt.

Bei Einhaltung dieser Punkte ist ein falsches Ablesen beim Refraktometrieren ausgeschlossen. Trotz dieser scheinbar zeit-

⁴⁾ Angew. Chem. 25 711 [1912].

raubenden Manipulationen kann man bei Massen- und Serienuntersuchungen in einer Stunde gut etwa 30 Refraktionswerte bestimmen.

Jetzt sei es mir gestattet auf Grund meiner langjährigen Erfahrungen, Ihnen, meine Herren, den praktischen Wert des Zeiss'schen Eintauchrefraktometers für Bestimmung der Konzentration von Lösungen kurz zu schildern.

In allen wissenschaftlichen und industriellen Laboratorien ist eine der am häufigsten auszuführenden Arbeiten die Kontrolle vorhandener und frisch hergestellter Lösungen. Wenngleich hierfür schon seit mehr denn einem Dezennium als bestgeeignetes Instrument das Eintauchrefraktometer empfohlen worden ist, so können sich doch viele Herren — scheinbar auch des hohen Preises wegen — nur schwer zur Anschaffung desselben entschließen. Sie lassen die diesbezüglichen Arbeiten noch immer nach den bisher üblichen Bestimmungsmethoden ausführen. Es sind dies:

Spezifische Gewichtsbestimmung,

Maßanalyse,

Gewichtsanalyse.

Die Bestimmungen des spez. Gew. sind zwar sehr leicht auszuführen, aber sie fallen insbesondere bei Genauigkeiten bis zur 3. und 4. Dezimale — von verschiedenen Personen und nach verschiedenen Methoden ermittelt — leider häufig recht verschieden aus. Die genauesten Werte erhalten wir hierbei mittels des langhalsigen Pyknometers. Die erforderlichen Manipulationen beim Pyknometrieren — Reinigen, Trocknen, Einfüllen, Temperieren und Wägungen des Pyknometers usw. — sind aber sehr zeitraubend. Sowohl bei Massenuntersuchungen, wie bei eiligen Bestimmungen greift man deshalb häufig zu anderen, leichter ausführbaren Bestimmungsmethoden. Wenn wir auch in der Mohr'schen Wage und in den neuerdings recht exakt gearbeiteten Spezial- und Serienaräometern gute Ersatzmittel haben, so muß es aber als Übelstand empfunden werden, daß hierbei stets größere Flüssigkeitsmengen nötig sind, und die genaue Einstellung der Temperatur daher mehr Zeit in Anspruch nimmt. Dieses sind nicht die einzigen Schattenseiten; es kommt noch hinzu, daß viele der vorhandenen Tabellen wenig zuverlässig sind. Die meisten sind schon älteren Datums und bei den verschiedensten Temperaturen ausgearbeitet; viele davon geben nur Mittelwerte an, so daß die Fehlergrenzen für $\frac{1}{10}$ Differenz der Ablesung, insbesondere bei schwachen Salzlösungen, als ziemlich hoch zu bezeichnen sind. Für die damalige Zeit waren sie wohl als ausreichend anzusehen. Der Reinheitsgrad der verschiedenen Chemikalien ist aber in den letzten Jahrzehnten ein bedeutend größerer geworden. (In den allerletzten Jahren und jetzt noch muß man allerdings häufig ein Auge zudrücken.) Die Atomgewichtstabelle hat sich mit der Zeit nicht unwesentlich geändert, so daß man heutzutage genauere Anforderungen stellt.

Eine Kontrolle der Lösungen durch maß- und gewichtsanalytische Methoden ist meist umständlich und zeitraubend und verbietet sich deshalb insbesondere bei Massenuntersuchungen von selbst.

Das Arbeiten mit dem Eintauchrefraktometer dagegen ist sehr einfach, genau und infolge seiner sehr leichten Handhabung sowohl bei Einzel- wie bei Serienuntersuchungen wie geschaffen.

In den 1907 im Druck erschienenen Tabellen zum Eintauchrefraktometer habe ich für 79 Lösungen — anorganischer und organischer Natur — die Refraktionswerte, soweit sie in das Bereich der Refraktometerskala fallen, festgelegt. Es sind dabei die am häufigsten in der Praxis vorkommenden Reagenzien berücksichtigt.

Sicherlich haben aber auch verschiedene Kollegen außer den bekannt gegebenen Anwendungsmöglichkeiten noch weitere ausgearbeitet, ohne sie zu veröffentlichen. Es wäre sehr wünschenswert, dies nachzuholen oder aber das Manuskript der Firma Zeiss einzusenden, welche die Gesamtliteratur aus Veröffentlichungen und Privatkorrespondenz sammelt, registriert und den Interessenten zur Verfügung stellt.

Welch großer Wert in der Schnellmethode mit dem Eintauchrefraktometer liegt, habe ich in meinem eigenen Institute beim häufigen Nachprüfen vorhandener oder von Assistenten und Assistentinnen frisch hergestellter Lösungen genügend schätzen gelernt. Wiederholt konnte ich dadurch feststellen, daß die Aufschriften der Standgefäße nicht immer genau mit den angeschriebenen Prozentgehalten oder spez. Gew. übereinstimmen. Fehlerhaftes Einwiegen, falsches Molekulargewicht (infolge Nichtberücksichtigung des Kristallwassers), Unklarheit über Volum- und Gewichtsprozente, Ungenauigkeit mancher spez. Gew.-Tabellen, falsch aufzählbare Vorschriften und ungenaue Umlösungen bedingen solche Erscheinungen.

Unbedingt sicher und rasch ergeben die Refraktionswerte an Hand genauer Tabellen den wahren Gehalt an gelöster Substanz. Die Fehlergrenze ist von der Firma Zeiss auf 0,1 Skalenteil festgelegt; doch kann man bei einiger Übung noch 0,05 Skalenteile schätzen.

Wenn man in einer Tabelle verschiedene Gruppen zusammengehöriger Salze, Basen und Säuren zusammenstellt und die Konzentrationssteigerungen von 5 zu 5% mit schwarzen, die für $\frac{1}{10}$ Normallösungen mit farbigen Strichen einträgt, so sieht man, daß die Skalenteile sich ganz ungleichmäßig verändern. So beträgt die Lichtbrechung z. B. bei einer Chlornatriumlösung von

5% bei 37,2 = 22,2 Skalenteile	} abzüglich 15 Skalenteile für Wasser.
10% „ 58,5 = 22,3 „	
15% „ 79,2 = 20,7 „	
20% „ 99,5 = 20,3 „	

Hieraus ergibt sich, daß bei Aufstellung von Refraktionstabellen Mittelwerte zu verwerfen sind. Man kann sich niemals mit nur einigen Werten begnügen, sondern nach genauer Festlegung des Prozentgehaltes der Umlösungen sind noch etwa 15–20 Verdünnungen herzustellen, deren Prozentwerte auf Koordinatenpapier aufgetragen stets eine nach oben oder unten konkave Kurve, niemals aber eine gerade Linie ergeben.

Vergleicht man ferner die mittleren Fehlergrenzen, d. h. die durchschnittlichen Prozentdifferenzen zwischen $\frac{1}{10}$ Skalenteil des Eintauchrefraktometers und die der spez. Gew.-Tabellen für $\frac{1}{10}$ Ablesungsdifferenz, so zeigt sich, daß die refraktometrischen Bestimmungen weitaus genauer sind, als die durch das spez. Gew. ermittelten.

Meine Herren! In den meisten Laboratorien, besonders dort, wo Angestellte öfters wechseln, sammelt sich mit der Zeit eine große Anzahl vorrätiger Lösungen mit den verschiedensten Aufschriften an.

Ich erinnere nur an die mannigfaltigsten Konzentrationen der Schwefelsäure. Man findet Bezeichnungen wie 50 : 1000, 25 : 1000, 1 + 5, 1 + 3, auch 1 : 5 und 1 : 3, 5%, 16%, 50% usw., oder es sind lediglich die spez. Gew. wie 1,11–1,24–1,286–1,825 usw. angegeben. Schließlich findet sich zuweilen auch nur der analytische Zweck vermerkt, wie „Schwefelsäure zur Fuselölbestimmung“ oder „Schwefelsäure zur Butterfettbestimmung“. Bei einer Nachprüfung, die ja überall von Zeit zu Zeit vorgenommen werden muß, ergibt sich dann, daß von diesen verschiedenen Konzentrationen viele identisch sind, so z. B. liegen gleiche Lösungen vor bei den Bezeichnungen:

1 + 5 — 16% und 1,11 spez. Gew.,

50 : 1000 und 5%,

Fuselölbestimmung und 1,286 spez. Gew.

Das gleiche gilt für die verschiedensten Verdünnungen von Laugen und Alkohol. Es ist dieses darauf zurückzuführen, daß leider von vielen Autoren zu allgemein gehaltene Lösungs- oder Mischungsverhältnisse angegeben werden, was uns folgender Fall erklärt.

Kürzlich stießen wir nämlich beim Nachprüfen von Reagenzien auf eine 18- und eine 40% ige Chloralciumlösung. Die erstere benötigte man nach Ackermann zur Serumabscheidung bei Milch; hier ist sowohl das spez. Gew. mit 1,1375 wie auch der R. W. in der Verdünnung 1 : 10 mit 26 Skalenteilen angegeben, was einer 1,8% igen Lösung entspricht. Das spez. Gew. 1,1375 deutet nach der Tabelle im Chemikerkalender auf 16,1% $\text{CaCl}_2 = 16,1 \times 1,1375 = 18,2\%$ g (g in 100 ccm von mir Dezilitergramm benannt) hin. Die Refraktion ergab den Skalenteil 26; die Lösung enthielt also, wie verlangt, 18 g Chloralcium in 100 ccm. Über die zweite Chloralciumlösung, die zur Alkalitätsbestimmung der Asche im Honig nach Bongartz gebraucht wird, findet sich in der Literatur lediglich die Angabe einer etwa 40% igen Chloralciumlösung. Die Refraktion derselben zeigte in der Verdünnung 1 : 10 den Skalenteil 27 = 1,97% g CaCl_2 oder 3,89% g $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; diese Lösung enthielt also 19,7 g trockenes Chloralcium oder 38,9 g krystallisiertes Chloralcium in 100 ccm gelöst. Welche Modifikation des Chloralciums Bongartz gemeint hat, entzieht sich der Beurteilung. Sollte er krystallisiertes Chloralcium verlangt haben, so wären die Lösungen Ackermann-Bongartz ziemlich identisch, vor allem, da nur eine ungefähr 40% ige Lösung vorgeschrieben ist.

In der Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungsmittel Heft 1/2 vom 15./7. d. J. wird von C. Mannich bei Veröffentlichung einer Methode zur polarimetrischen Stärkebestimmung in Calciumchloridlösung eine Konzentration der Lösung von 2 Teilen krystallisiertem Salz + 1 Teil Wasser = 66,3% krystallisiertes Chloralcium verlangt.

Es ist daher absolut notwendig, daß bei der Veröffentlichung analytischer Methoden bei den anzuwendenden Reagenzien nicht nur der Prozentgehalt, sondern auch das spez. Gew. oder der R. W. angegeben wird. Bei verschiedenen Modifikationen eines Salzes ist zu bemerken, ob trockenes oder krystallwasserhaltiges gemeint ist.

Eng verknüpft mit Konzentrationsbestimmungen ist die Verdünnung einer konzentrierten Lösung in eine solche von geringerem Prozentgehalt. Zur Ausführung dieser Operation war vor Einführung des Refraktometers entweder eine spez. Gew.-Bestimmung, eine titrimetrische oder eine Verbindung beider nötig, letztere nämlich dann, wenn der Lösungsgehalt in Dezilitergrammen ermittelt war, aber in Gewichtsprozenten angegeben werden sollte. Bei der Herstellung von Verdünnungen sind umständliche Berechnungen, besonders für Ungeübte, nötig. Viel schneller, dabei durchaus exakt, gestaltet sich die herzustellende Verdünnung mit Hilfe des refraktometrisch gefundenen Wertes.

Wollen Sie bitte, meine Ausführungen nicht so deuten, als ob ich für einen vollständigen Ersatz der spez. Gew.-Bestimmungen

Propaganda machen wollte. Ich weiß sehr wohl, daß der Chemiker ohne solche nicht auskommen kann.

Bei Kontrolle vorhandener Normlösungen und bei Einstellung frisch bereiteter ist das Refraktometer ebenfalls von größtem Werte. Ich habe darüber seinerzeit ausführlich in der Chemiker-Zeitung 1906 Nr. 95 berichtet und als Beispiel die Salpetersäure herangezogen.

Auch die Reinheit von Lösungen läßt sich durch refraktometrische Bestimmungen leicht prüfen. Ich fand bei der refraktometrischen Kontrolle der erwählten Salpetersäure, daß die der Normlösung zugrunde gelegte, als chemisch rein bezogene Salpetersäure nicht rein sein konnte. Und zwar zeigte der R. W. einer der hergestellten Verdünnungen bedeutende Abweichungen von dem aus Titration und spez. Gew. ermittelten Werte. Die genauere Prüfung nach Krauch ergab bei der betreffenden Säure 0,12% Rückstand. Von 7 angewandten Säuren zeigten 3 die gleichen Abweichungen. Auch schon in meiner Dissertation 1903 habe ich nachgewiesen, daß eine angeblich chemisch reine Phosphorsäure Glycerin enthielt. Ebenso würden größere Differenzen bei Untersuchungen von Chemikalien, für welche Refraktionsstabellen vorliegen, auf eine Verunreinigung hinweisen.

Ich hoffe, meine Herren, daß meine Ausführungen dazu beitragen möchten, dem Zeisschen Eintauchrefraktometer neue Freunde zu erwerben, sie zu bewegen, mit seiner Hilfe weitere Bestimmungsmöglichkeiten auszuarbeiten und dem Refraktometer den ihm gebührenden Platz unter den instrumental Hilfsmitteln der angewandten Chemie zu sichern. [A. 175.]

Die Bedeutung des Brechungsvermögens für die Beurteilung von Ölen und Fetten.

Von Oberstabsapotheker Utz, Vorstand des chemischen Untersuchungsamtes München.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Hannover 1920 in der gemeinsamen Sitzung sämtlicher Fachgruppen.)

(Eingeg. am 13./9. 1920.)

Wie jede Neuerung, so hatte auch das Refraktometer eine große Reihe von Widerständen zu überwinden, bis es eine weitere Verbreitung in den einschlägigen Laboratorien fand. Dazu kamen noch völlig auseinandergehende Ansichten über den Wert der refraktometrischen Untersuchungen. Doch trat hierin ein entscheidender Wandel ein, als verschiedene Forscher, wie Alexander Müller, Skalweit, Wollny und andere das Refraktometer zur Untersuchung von Fetten und Ölen, insbesondere aber von Butter und Schweinefett, empfahlen. Bekanntlich wurde dann später die refraktometrische Untersuchung der Butter und des Schweinefettes unter die amtlichen Verfahren zur Prüfung der beiden Nahrungsmittel aufgenommen. Von da ab wuchs auch das Interesse der beteiligten Kreise an der refraktometrischen Untersuchung anderer Fette und auch der Öle. Und heute fehlen die Instrumente für diese Art der Prüfung in keinem bedeutenderen Institute mehr, das sich amtlich oder geschäftlich mit der Untersuchung von Ölen und Fetten zu beschäftigen hat. Eine große Reihe von Arbeiten legt Zeugnis davon ab, daß sich die Bestimmung des Brechungsindex neben den bekannten anderen Verfahren einen Platz erobert hat, der immer weitere Ausdehnung und Beachtung beansprucht.

Vor allen Dingen ist als ein ganz besonderer Vorteil der refraktometrischen Prüfung die außerordentlich einfache Handhabung der Instrumente zu bezeichnen, dann die Möglichkeit, mit einer ganz geringen Menge des Untersuchungsmaterials eine genaue Bestimmung ausführen zu können. Hierdurch ist man in die Lage versetzt, sich in einigen wenigen Minuten oft ganz eingehend über die chemische Natur von Fetten zu orientieren, so daß manche zeitraubende Arbeiten erspart werden können. Selbstverständlich darf man nicht zu weit gehende Ansprüche an die Leistungsfähigkeit des Refraktometers stellen, namentlich darf man nicht erwarten, daß alle anderen Verfahren dadurch überflüssig würden — im Gegenteil: es muß immer wieder darauf hingewiesen werden, daß die Bestimmung der Refraktion von Ölen und Fetten allgemein ein sehr beachtenswertes weiteres Hilfsmittel für deren Beurteilung darbietet. Anfügen möchte ich gleich an dieser Stelle, daß man auch versucht hat, die optische Dispersion, die gleichzeitig mit einzelnen Instrumenten ermittelt werden kann, für die Beurteilung von Ölen und Fetten zu verwerten. Für die trocknenden Öle

und Trane wurden für $\frac{n_D - 1}{n_F - n_D}$ Werte von 47,8—51,7 gefunden, nicht trocknende Öle ergaben solche von 49,8—55,4. Eine Ausnahme macht das Cocosöl mit 59,8, das Leinöl mit 45,8 und das Holzöl mit 26,9. Säurezahl, Oxydation und Polymerisation beeinflussen u. a. auch die Dispersion. Ob bei den verhältnismäßig geringen Unterschieden in der Dispersion eine praktische Verwertbarkeit dieser Zahlen möglich sein wird, erscheint zur Zeit nicht recht wahrscheinlich.

Einen Übelstand im refraktometrischen Schrifttum möchte ich erwähnen, nämlich die unübersichtlichen Angaben über die Werte für die verschiedenen Öle und Fette. Zum Teil fehlen Temperaturangaben vollständig. Während man ferner die Brechungsindizes für die Fette — wenigstens zum großen Teile — für eine Temperatur von 40° angibt, beziehen sich die Werte für die flüssigen Öle auf Wärmegrade, die von 15—40° schwanken. Im Interesse der Übersichtlichkeit und Einfachheit wäre es zu begrüßen, wenn man sich allgemein dahin einigen würde, die Refraktion von Ölen und Fetten bei einer einheitlichen Temperatur, am besten bei 40°, zum Ausdruck zu bringen. Dies gilt auch für die Spezialthermometer für die refraktometrische Untersuchung von Butter- und Schweinefett. Für den Praktiker ist es ja recht einfach und angenehm, eine Plus- oder Minusrefraktionsdifferenz zu bestimmen, aber im Interesse der Einheitlichkeit wäre es sehr zu begrüßen, wenn auch diese Refraktionsdifferenzen in die entsprechenden Brechungsindizes umgerechnet und letztere angegeben würden.

In Deutschland und zum Teil auch im Auslande bedient man sich mit Vorliebe des Wollnyschen Butterrefraktometers oder des Abbeschen Refraktometers der Firma Zeiss in Jena zur Untersuchung von Fetten und Ölen. In Frankreich ist hierfür das Oleorefraktometer von Amagat und Jean, dann auch das Kompensationsrefraktometer von Féry im Gebrauch. Diese Instrumente benötigen aber mehr Material; außerdem ist auch ihre Handhabung nicht so einfach und sicher, wie das bei den deutschen Apparaten der Fall ist. In England stellt man Nachahmungen der bekannten Refraktometer von Zeiss in Jena her, die angeblich noch in der Weise verbessert worden sind, daß man mit dem gewöhnlichen Refraktometer Flüssigkeiten mit einem Brechungsindex bis 1,7 (bisher bis 1,52), mit dem Eintauchrefraktometer solche mit einem Brechungsindex bis 1,55 (seither bis 1,367) untersuchen kann.

Da wohl angenommen werden kann, daß das Verfahren der refraktometrischen Untersuchung allgemein genügend bekannt ist, darf hier von einer Beschreibung abgesehen werden. Von besonderer Wichtigkeit ist es, daß die zu untersuchenden Öle und Fette nicht auf zu hohe Wärmegrade und auch nicht zu lange Zeit erhitzt werden dürfen, da sich bekanntlich die Refraktion der genannten Stoffe beim Erhitzen verändert, und zwar meistens erhöht. Bei verdorbenen, wie ranzigen oder sauren Fetten bedarf es ferner einer Vorbehandlung mit Natriumcarbonat usw., um den störenden Einfluß der im Übermaße vorhandenen flüchtigen Fettsäuren usw. auszuschalten. Besonders beachtenswert ist, daß im allgemeinen der Brechungsindex proportional der Jodzahl ist, z. B.

	Jodzahl	Brechungsindex
Olivenöl	83	1,407
Baumwollsamöl	108	1,471
Mohnöl	150	1,477
Leinöl	175	1,480

Neuere Untersuchungen haben des weiteren ergeben, daß die Refraktion unverdorbener Fette und Öle außer der Jodzahl von deren Verseifungszahl abhängig ist.

Nach diesen allgemeinen Vorbemerkungen möge nunmehr auf die Untersuchung einzelner Fette und Öle näher eingegangen werden.

Am meisten wird das Refraktometer angewendet bei der Prüfung der Butter. In Deutschland gilt im allgemeinen als oberste Grenze bei einer Wärme von 40° eine Refraktion von 44,2 Skalenteilen im Butterrefraktometer; für Butter aus anderen Ländern wurden zum Teil davon abweichende Werte ermittelt; so fordert Lam, daß 46,0 Skalenteile bei 40° als höchstzulässige Refraktionszahl für unverdächtige holländische Butter festgesetzt werden. Kommt hier der Bestimmung der Refraktion allein lediglich der Wert einer Vorprobe zu, so wächst er, wenn gleichzeitig die Verseifungszahl bestimmt wird. Eine hohe Verseifungszahl und eine niedrige Refraktion erwecken stets den begründeten Verdacht eines Zusatzes von Cocosfett, während man andererseits bei hohen Werten in den beiden Kennzahlen meistens von einer eingehenden Untersuchung absehen kann. Ist die Verseifungszahl niedrig, so ist es gleichgültig, ob die Refraktion hoch oder niedrig ist; in diesen Fällen muß stets eine ausführliche Untersuchung vorgenommen werden.

Da festgestellt worden ist, daß die Refraktionszahlen der Winterbutter viel geringeren Schwankungen unterworfen sind als diejenigen der Sommerbutter, wurde der Vorschlag gemacht, für Winterbutter als oberste Grenze 43,0, für Sommerbutter 45,0 Skalenteile bei 40° festzusetzen. Ein Bedürfnis hierfür kann jedoch auf Grund der gemachten Erfahrungen nicht anerkannt werden, wenn man namentlich die oben erwähnte Bestimmung der Verseifungszahl gleichzeitig ausführt. Die Bestimmung der Refraktion der flüchtigen wasserlöslichen und der flüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren des Butterfettes wurde auch zur Beurteilung herangezogen, hat aber bis jetzt brauchbare Resultate nicht gezeitigt. (Schluß folgt.)