

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

Bei Kontrolle vorhandener Normallösungen 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 erwähnten Salpetersäure, daß die der Normallösung 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 Refraktionstabellen 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 instrumentalen Hilfsmitteln der angewandten Chemie zu sichern.

[A. 175.]

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

Von Oberstabsapotheke 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 $\frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$ 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 Brechungsindices 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 Ausdrucke 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 Brechungsindices 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 Magat und Jean, dann auch das Kompressionsrefraktometer 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	Refraktionsindex
Olivenöl	83	1,407
Baumwollsamenöl	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 Skalenteile 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 gezeigt. (Schluß folgt.)