

Die von uns gewonnenen Analysenergebnisse bei den verschiedenen untersuchten Proben sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

Die für die Beurteilung hauptsächlich in Betracht kommenden Werte, insbesondere auch der Gärungskoeffizient auf 100 cem absoluten Alkohol berechnet, sind bereits in den Tabellen 1 und 2 zusammen mit dem in der Literatur gefundenen Werte enthalten.

Die Tabelle 4 enthält die höchsten und niedersten Werte von Auslands- und deutschem Rum. [A. 260.]

### Angaben über das benützte Schrifttum.

- Beckmann, Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genußm. 1899, 2. Bericht über die Hauptversammlung deutscher Nahrungsmittelchemiker 1912.  
Bericht über die Versammlung des Bundes deutscher Nahrungsmittelfabrikanten und -Händler 1910 u. 1911, Chemikerzeitung 1910, 91 und 1911, 123.  
Beythien, Handbuch der Nahrungsmitteluntersuchung 1914.  
Beythien, Hartwich und Kliemer, Handbuch der Nahrungsmitteluntersuchg. 1914, Bd. I, S. 744.  
Beythien und Hempel, Bericht über die Tätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden 1913.  
Brockhaus, Konversationslexikon 1898, 14. Bd., S. 13.  
Buchka, v., das Lebensmittelgewerbe.  
Colingwood, Williams, Journ. Soc. chem. Ind. 1907, 26, 498.  
Fincke, Zeitschrift f. Untersg. d. Nahrungs- u. Genußm. 1913, 594.  
Gaber, Fabrikation von Rum usw. Hartlebens Verlag 1898.  
Hartwich, Die menschlichen Genußmittel 1911.  
Hertzfeld, Zeitschrift f. Zuckerindustrie 1890, S. 645.  
Jonscher, Zeitschrift f. öffentliche Chemie 1914.  
Juckenack, Beschlüsse betr. die Beurteilung von Trinkbranntweinen. Zeitschrift f. Untersg. d. Nahrungs- u. Genußm. 1912, 24, 84.  
Kappeller und Schulze, pharm. Centralhalle 1910.  
Kayser, Ann. des Falsifications 9, 121—27. Vgl. C. r. d. 1 Acad. des sciences 161, 181, 162, 647—49.  
Kreis, Jahresbericht der Untersuchungsanstalt Basel 1912.  
König, J., Die chem. Zusammensetzung der Nahrungs- und Genußmittel, 4. Aufl.  
Mansfeld, Bericht der Untersuchungsanstalt f. Nahrungs- u. Genußmittel, Wien, 1897/98, 1900/01.  
Marcano, Comp. rend. 1889, S. 955.  
Micko, Zeitschrift f. Untersuchung d. Nahrungs- und Genußmittel 1908 u. 1910.  
Muspratt, Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe, III. Auflage, 1. Bd., S. 468.  
Pereival, H., Sugar Cane 1896 über die Herstellung von Jamaikarum. Prinsen-Geerligs, Chem. Ztg. 93, 22, 70.  
Quantin, Journ. Pharm. Chim. 1900, 12, 505.  
Robinson, The Bengal Sugar Planter Calcutta 1889.  
Sanarens, J., Annales des Fals. 1911, 4, 642.  
Sell, Arbeiten aus dem kaiserlich. Gesundheitsamte 1891, 7.  
Strunk, Veröffentl. auf d. Gebiet d. Militärsanitätswesens 1912, 52, 26.  
Vierteljahrsschrift über die Fortschritte auf dem Gebiete der Chemie, 12. Jahrg., S. 464.  
Wiegand, Enzyklopädie für Kaufleute und Fabrikanten, Leipzig 1838.  
Windisch, Arbeiten aus dem kaiserlich. Gesundheitsamte, Bd. 8.  
Ferner die uns von der Firma C. T. Hünlich, Wilthen übersandten Gutachten über deutschen Rum. Der Firma C. T. Hünlich, Wilthen, erstattet von  
Dr. Jonscher, Zittau, am 2. März 1914.  
Prof. Dr. Lintner, München, am 28. Januar 1921.  
Prof. Dr. Heiduschka, Dresden, am 7. März 1921.  
Prof. Dr. Haupt, Bautzen, am 7. Februar 1921.  
Prof. Dr. Becker, Frankfurt a. M., am 11. März 1921.  
Dr. Huggenberg und Dr. Stadlinger, Chemnitz, am 14. März 1921.

## Über die quantitative Entfernung des Wassers oder Äthers aus bei der Untersuchung phenolhaltiger Produkte abgeschiedenen Phenolgemischen.

Von HUGO DITZ.

(Eingeg. 1. 12. 1921.)

Vor etwa einem Jahre wurde von O. Schmatolla<sup>1)</sup> in einer Abhandlung, betitelt „Über einige Fehler in der Prüfungsvorschrift des Liquor Cresoli saponatus D. A. B. V.“, angegeben, daß sich Kresol nicht in der vom Arzneibuch vorgeschriebenen Weise mit Äther entwässern und bestimmen läßt, sondern mindestens 4% Wasser und 5—10% Äther zurückhält, und daß, um die letzten Reste Wasser zu

entfernen, man es auf 190° erhitzen muß. Kurze Zeit darauf wies A. Lazar<sup>2)</sup> in einer Arbeit „Über die Bestimmung der sauren Bestandteile in Teerölen, insbesondere in Urteerölen“ auf das Festhaltungsvermögen der Kresote für organische Lösungsmittel hin. Beim Verdampfen von ätherischen Kresotlösungen aus einem Destillationskölbchen auf dem Wasserbade konnte trotz längeren Erhitzens der Äther nicht quantitativ entfernt werden. Nach der von Lazar abgeänderten gravimetrischen Bestimmungsmethode soll die ätherische Lösung der reinen, aus den Teerölen erhaltenen Kresote mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, nach der Filtration der Äther in einem Destillierkölbchen auf dem Wasserbade soweit als möglich abdestilliert werden, worauf weiter mit kleinem Flämmchen erhitzt wird, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf 150° gestiegen ist. Das Thermometer wird dann aus der Flüssigkeit in die gewöhnliche Destillierstellung gebracht, und man „kann es nun durch weiteres vorsichtiges Erhitzen ohne Verlust an Kresot dahin bringen, daß die Kresotdämpfe allmählich bis an die Thermometerkugel steigen und die letzten Reste von Lösungsmittel vor sich hertragen. Sodann entfernt man die Flamme, läßt abkühlen und wägt“.

Die fast gleichzeitig von Schmatolla und von Lazar gemachten Angaben, daß Wasser oder Äther von Phenolen selbst bei relativ höheren Temperaturen zurückgehalten werden, und auch die von ihnen angegebenen Arbeitsweisen, um ausgeätherte Phenolgemische zwecks ihrer quantitativen Bestimmung von den restlichen Äther- und Wassermengen zu befreien, sind nicht neu, sondern (prinzipiell) von mir schon vor 22 Jahren veröffentlicht worden. In meiner mit F. Cedivoda durchgeführten Arbeit<sup>3)</sup> ist diesbezüglich (S. 900) angegeben: „Im reinen wasserfreien Zustand erhält man das Phenolgemisch, indem man die ätherische Lösung desselben über Chlorcalcium oder Natriumsulfat trocknet, den Äther abdestilliert und den Rückstand vom anhaftenden Äther und u. U. Spuren vom Wasser befreit. Da der Äther sehr hartnäckig von den Phenolen selbst noch über 100° zurückgehalten wird, müssen die Phenole, wie dies einer von uns (D.) mit Clauser<sup>4)</sup> bei der Bestimmung der Gesamtphenole im Lysol u. dgl. bereits getan, bei einer Temperatur von 100—110° durch mehrere Stunden getrocknet werden.“

„Um diese langwierige Trocknung, sowie die hierbei stattfindende teilweise Verflüchtigung der Phenole zu umgehen, fraktionieren wir die nach dem Abdestillieren des Äthers (die Destillation wird gleich im Fraktionskolben durchgeführt) zurückbleibenden Phenole, wobei es leicht gelingt, die noch vorhandenen Äther- oder Wasserspuren zu entfernen, indem man die Temperatur zwei- bis dreimal bis fast 180° steigert. Es gehen dabei mit dem Wasser und Äther nur ganz minimale Mengen der Phenole mit<sup>4a)</sup>. Daß diese geringe Verflüchtigung der Phenole ohne Einfluß auf die Homogenität des Phenolgemisches ist, geht aus dem folgenden Versuch hervor.“

Bei diesem, dort angegebenen Versuche wurde ein Gemisch von Phenol, o-Kresol und m-Kresol in Äther gelöst, der Äther abdestilliert und auf die angegebene Weise die restlichen Äthermengen entfernt. Das Phenolgemisch wurde abdestilliert, ein Teil davon in verdünnter Kalilauge gelöst und nun nach zwei verschiedenen Arbeitsweisen das bromometrische Verfahren (das für den bestimmten Zweck ausgearbeitet und dort beschrieben worden ist) durchgeführt, wobei die ermittelten Mengen des verbrauchten Broms in guter Übereinstimmung mit der unter den jeweiligen Arbeitsbedingungen theoretischen Bromaufnahme standen.

Bei einer späteren Gelegenheit habe ich wieder angegeben<sup>5)</sup>, daß man zwecks Befreiung der Kresole von geringen Mengen Wasser 5—10 g des Gemisches in einem Fraktionskolben erhitzt und die Temperatur 2—3 mal auf fast 180° steigert. Nach Entfernung des Wassers werden die Kresole in ein trockenes Kölbchen überdestilliert.

Das eigenartige Verhalten der Phenole gegenüber leicht flüchtigen Stoffen, wie Äther, ist nicht nur von analytisch-chemischem, sondern auch von technischem Interesse. Wie auch Lazar in der erwähnten Abhandlung anführt, beruht auf dem Festhaltungsvermögen der Phenole für organische Lösungsmittel ein neueres Verfahren von Brégeat zur Absorption von Äther-, Alkohol-, Benzoldämpfen aus Gasen, wobei als Waschflüssigkeit ein Gemisch von Kresolen benutzt wird. Nach Angabe des Erfinders gehen die Kresole mit organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Äther, Alkohol, Aceton, Essigäther usw. molekulare Verbindungen ein, welche erst bei etwa 180° wieder in ihre Komponenten zerfallen. Diese Angabe steht mit der von mir und Cedivoda im Jahre 1899 angegebenen Arbeitsweise für die Entfernung der restlichen Äther- (evtl. auch Wasser-) Mengen aus Phenolgemischen insofern in Übereinstimmung, als man hierfür die Temperatur bis auf fast 180° ansteigen läßt. Das Verfahren von

<sup>2)</sup> A. Lazar (Chem. Ztg. 45, 197 [1921]).

<sup>3)</sup> H. Ditz u. F. Cedivoda, Über das Verhalten des Phenols und der isomeren Kresole gegen Brom mit Rücksicht auf deren quantitative Bestimmung in ihren Gemischen (Ztschr. f. angew. Chem. 12, 837, 897 [1899]).

<sup>4)</sup> H. Ditz u. R. Clauser (Chem. Ztg. 22, 732 [1898]).

<sup>4a)</sup> Diese Arbeitsweise wurde an Stelle der früheren, als rascher durchführbar und zu sicheren Ergebnissen führend, angewendet.

<sup>5)</sup> H. Ditz, Zur Bestimmung des Metakresols in Kresolgemischen (Ztschr. f. angew. Chemie 13, 1050 [1900]).

<sup>1)</sup> O. Schmatolla (Pharm. Ztg. 65, 620 [1920]; Chem. Ztg. 45, Chemisch-Techn. Übersicht 42 [1921]; Chem. Centralbl. 1920, IV, 728). (Die Originalabhandlung war mir nicht zugänglich.)

Brégeat ist bekanntlich<sup>6)</sup> während der letzten Jahre in Frankreich, insbesondere bei der Benzolwäsche angewendet worden, wobei an Stelle der früher üblichen Waschöle ein Kresolgemisch benutzt wird und dadurch die Ausbeute von 75 auf 90% steigen, der Dampfverbrauch wesentlich vermindert und ein höhergrädiges Benzol erhalten werden soll. Das Kresolgemisch soll 4–5 mal soviel Benzolkohlenwasserstoffe absorbieren als das übliche Waschöl (10–15% bei Kresol gegenüber 2–3% bei Waschöl); man benötigt nur etwa  $\frac{1}{4}$  des Volumens des Waschöls an Kre-ol. Auch in einigen deutschen Kokereien soll das Verfahren von Brégeat bereits zur Anwendung gelangt sein<sup>7)</sup>.

Für die Entfernung der Feuchtigkeit aus Phenolgemischen wurde eine meinem Verfahren im Prinzip ähnliche, in der Art der Durchführung aber davon verschiedene Arbeitsweise vor einigen Jahren von Franz Fischer und Heinrich Gröppel<sup>8)</sup> angegeben. Es handelt sich dabei um die Bestimmung der Karbolsäure in aus Teeren in bestimmter Weise abgeschiedenen Phenolgemischen durch Ermittlung des Erstarrungspunktes derselben an Hand einer Tabelle von Raschig. Bei deren Nachprüfung durch Fischer und Gröppel ergab sich bei Verwendung eines Gemisches von p-m-o-Kresol mit wechselnden Mengen Karbolsäure nach den ermittelten Erstarrungspunkten gemäß der Tabelle ein um 1,8–4,4% zu niedriger Karbolsäuregehalt. In der Annahme, daß der zu niedrige Erstarrungspunkt durch anhaftende Feuchtigkeit verursacht worden war, wurde die Probe zwecks Entfernung des Wassers kurze Zeit gekocht und die entweichenden Dämpfe angezündet. Wurde nun der Erstarrungspunkt wieder bestimmt, so ergab sich dieser und damit der Karbolsäuregehalt nach der Tabelle wesentlich höher und in weit besserer Übereinstimmung mit dem tatsächlichen Gehalt. Wurde eines der Gemische ein zweites Mal kurze Zeit gekocht, so wurde wieder ein niedrigerer Erstarrungspunkt beobachtet, woraus geschlossen wurde, daß durch längeres Kochen der Erstarrungspunkt wieder fällt, weil hierbei mehr Karbolsäure- als Kresoldämpfe entweichen. Es wurde daher die Entwässerung durch einmaliges kurzes Kochen vor Ermittlung des Erstarrungspunktes für die Karbolsäurebestimmung vorgenommen.

Bei dieser von Fischer und Gröppel für die Entfernung der anhaftenden Feuchtigkeit angegebenen Arbeitsweise dürfte also auch beim „kurzen Kochen“ ein Erhitzen auf etwa 180–190° erfolgen. Bei den vier von Fischer und Gröppel mitgeteilten Versuchen mit den Phenolgemischen ergaben sich die folgenden Ergebnisse:

Ver- such	Tat- sächlicher Karbolsäure- gehalt	Karbolsäure- gehalt nach d. Erstarrungs- punkt (unmittelbar in der Probe)	Differenz gegenüber dem tatsächlichen Gehalt	Karbolsäure- gehalt nach d. Erstarrungs- punkt (nach kurzem Kochen)	Differenz gegenüber dem tatsächlichen Gehalt
1	50%	45,6%	–4,4%	48,4%	–1,6%
2	60%	57,3%	–2,7%	59,4%	–0,6%
3	70%	68,2%	–1,8%	69,6%	–0,4%
4	80%	78,1%	–1,9%	80,1%	+0,1%

Die nach den Erstarrungspunkten ermittelten Werte, unmittelbar in der Probe sowohl als auch nach „kurzem Kochen“, stimmen, wie ersichtlich, bei den Gemischen mit höherem Karbolsäuregehalt weit besser mit dem tatsächlichen Gehalt überein. Das könnte vielleicht damit erklärt werden, daß die verwendete Karbolsäure weniger Feuchtigkeit als das Kresolgemisch enthalten hat, so daß bei höherem Karbolsäuregehalt die ursprünglichen Gemische weniger Feuchtigkeit enthielten, daher auch bei „kurzem Kochen“ der Feuchtigkeitsgehalt vollständiger entfernt und damit auch eine bessere Übereinstimmung der nach dem Erstarrungspunkt ermittelten Werte erzielt worden ist. Zu berücksichtigen ist dabei noch, daß die beim „kurzen Kochen“ erreichbare Temperatur bei den karbolsäurereicheren Gemischen etwas niedriger als bei den ärmeren liegen wird. Wenn auch diese aus nur vier Versuchen abgeleitete Schlußfolgerung vielleicht noch einer weiteren Überprüfung bedarf, so würde doch besonders der Versuch 1, bei dem nach „kurzem Kochen“ der nach dem Erstarrungspunkt ermittelte Karbolsäuregehalt gegenüber dem tatsächlichen Gehalt noch um 1,6% zu niedrig ist, darauf hinweisen, daß das „kurze Kochen“ vielleicht nicht

immer für die Entfernung der gesamten Feuchtigkeit ausreichen müßte, wodurch die Genauigkeit der ermittelten Werte eine Einbuße erfahren würde<sup>9)</sup>. An und für sich ist das „kurze Kochen“ vielleicht zeitlich zu wenig genau definiert, besonders, wenn man bedenkt, daß bei zweimaligem „kurzen Kochen“ aus dem Sinken des Erstarrungspunktes auf eine Entmischung des Phenolgemisches geschlossen wird.

Sowohl für dieses Verfahren, bei dem die Karbolsäurebestimmung durch die Ermittlung des Erstarrungspunktes erfolgt, als auch für die gewichtsanalytischen oder die bromometrischen Phenolbestimmungsmethoden ist die Entfernung der anhaftenden Wasser- oder Äthermengen aus den Phenolgemischen erforderlich. Bei den genannten Verfahren (von Fischer und Gröppel, Schmatolla und von Lazar) wird dies durch in bestimmter Weise durchzuführendes Erhitzen auf bestimmt hohe Temperaturen (nahe der Siedetemperatur) in prinzipiell ähnlicher (hinsichtlich der Arbeitsweise aber verschiedener) Art ausgeführt, wie dies von mir und Cedivoda angegeben worden ist. Da der Untersuchung phenolhaltiger Produkte, worauf schon die zahlreichen Veröffentlichungen in der letzten Zeit hinweisen<sup>10)</sup>, eine erhöhte Bedeutung zukommt, so wäre es, gleichviel, welches Verfahren zur Bestimmung der Phenole verwendet wird, zweckmäßig, für die Reindarstellung des Phenolgemisches oder für die Entfernung der anhaftenden Äther- und Wassermengen einheitlich eine bestimmte, zuverlässige Arbeitsweise einzuhalten. Diese müßte, bei einfacher und rascher Durchführbarkeit, die restlose Entfernung des Wassers oder Äthers ermöglichen. Dabei dürfte für die gewichtsanalytische Bestimmung die Verflüchtigung der Phenole keinen in Betracht kommenden Fehler verursachen, für die bromometrischen oder Erstarrungspunktmethoden keine Entmischung des Phenolgemisches stattfinden.

Prag, Deutsche Technische Hochschule, im Oktober 1921. [A. 263.]

## Rundschau.

Am 5. 12. blickte die Firma Klein, Schanzlin & Becker, A.-G. in Frankenthal (Pfalz) auf ein 50jähriges Bestehen zurück. Begründer der Firma war der Ingenieur, spätere Kommerzienrat Johann Klein, in dessen Alleinbesitz die Firma nach baldigem Ausscheiden der Mitbegründer Schanzlin und Becker überging. 1857 wurde die Firma in eine Aktiengesellschaft umgewandelt, in deren Vorstand Joh. Klein bis 1905 verblieb. Von diesem Zeitpunkt ab übernahm sein jüngster Bruder, Jakob Klein, die Oberleitung, dessen Tätigkeit schon seit langen Jahren dem Ausbau der Verwaltung und kaufmännischen Organisation des Unternehmens gewidmet gewesen war. In Anerkennung seiner Leistungen wurde er vor einiger Zeit von der Technischen Hochschule Karlsruhe zum Dr.-Ing. e. h. ernannt. Die „KSB“-Erzeugnisse — vor allem Pumpen — (Una-, Simplexpumpe) und Armaturen — sind weltbekannt; die chemische Industrie zählt zu den wichtigsten Abnehmerkreisen der Firma. So werden auch viele unserer Fachgenossen an dem Jubelfest der Firma freudigen Anteil nehmen. Sie seien auf die vornehm ausgestattete Gedenkschrift verwiesen, die die Gesellschaft aus diesem Anlaß herausgegeben hat. Sf.

Die Chemischen Fabriken Dr. Kurt Albert, Amöneburg bei Biebrich a. Rh., erklären sich hiermit ebenfalls bereit, zu dem Preisausschreiben des Elektrotechnischen Vereins (s. d. Ztschr. 34, S. 567 [1921]) betr. Erforschung des elektrischen Durchschlages von Isolierstoffen kostenlos Versuchsmengen der von ihr hergestellten Kunstharze für Isolierzwecke an in Frage stehende Personen abzugeben.

## Aus anderen Vereinen und Versammlungen.

### Naturforschende Gesellschaft Freiburg i. B.

Vortrag von Geh. Hofrat Professor Dr. L. Hefter über „Naturforschung und Mathematik“. An der Hand der Beschreibung einer Fahrt auf einem Ozeandampfer führte der berufene Vertreter seiner Fachwissenschaft die innigen Beziehungen derselben zu den übrigen Disziplinen der Naturwissenschaften vor Augen.

Von dem menschlichen Willensakt (Biologie) ausgehend, der das Schiff auf Grund physio ogischer und psychol. gischer Vorgänge von der Kommandobrücke aus beherrscht, folgen wir dem Redner auf einer abbauenden Kurve hinab über die Wissenschaften der Chemie, Dynamik, Statik, Kinematik, Geometrie zur Analysis.

Die Wirkung der Tätigkeit des Schiffsheizers (der Verbrennungsprozeß der Kohle) führt uns ins Reich der Chemie. — Ob das Schiff in Ruhe liegt (relative Statik) oder sich in Bewegung befindet, ist die Folge der Arbeit des Maschinenmeisters. Der relativen Dynamik,

<sup>6)</sup> Vgl. Ch. Berthelot (Chimie et Industrie 4, 165 [1920]; 5, 508 [1921]; Chem. Centralbl. 1921, II, 757 u. IV. 1022), ferner Grebel (Génie civile 8./11. 1919) und Mariller (Bull. Assoc. Chimistes de Sucre et Dist. 37, 412; Chem. Centralbl. 1921, II, 278). Letzterer macht Angaben über die Anwendung des Verfahrens zur Wiedergewinnung von Alkohol und Äther in den französischen Pulverfabriken sowie des während der alkoholischen Gärung und der Destillation verlorengehenden Alkohols und bemerkt, daß die Kresole den aufgenommenen Alkohol und Äther erst bei Temperaturen von 130–150° abgeben.

<sup>7)</sup> Während des Krieges ist bekanntlich von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. ein Verfahren zur Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel mit Anwendung einer besonders adsorptionsfähigen Kohle (hergestellt nach einem Verfahren des Vereins für chemische und metallurgische Produktion in Aussig) ausgearbeitet worden, das auch für die Benzolgewinnung von Bedeutung ist. Vgl. darüber H. Carstens (Ztschr. f. angew. Chem. 34, 389 [1921], ferner auch Berl. Andress u. Müller (ebenda 34, 125 [1921]; Berl. u. Andress (ebenda 34, 369, 377 [1921]).

<sup>8)</sup> Fr. Fischer u. H. Gröppel, Über den Karbolsäuregehalt in deutschen Kokerei- und Gasanstaltsteeren (Ztschr. f. angew. Chem. 30, I, 76, 124 [1917]).

<sup>9)</sup> Wäre die Vermutung über die Fehlerquelle zutreffend, so könnten die Differenzen gegenüber dem tatsächlichen Gehalt bei Gemischen mit noch geringerem Karbolsäuregehalt (als bei Versuch 1) sich noch größer ergeben. Trotzdem könnte diese einfache Art der Entfernung des Wassers für den bestimmten Zweck (Bestimmung des Karbolsäuregehaltes in Teeren) vollständig ausreichen.

<sup>10)</sup> Neuerdings ist von P. Bohrisch (Pharm. Zentralhalle 62, 265, 281, 297; Chem.-Ztg. 45, Chemisch-Techn. Übersicht, S. 241 [1921]) für die Untersuchung von Kresolseifenlösungen angegeben worden, daß nach der Vertreibung des Äthers bei 140–150° getrocknet wird.