

Besonders bemerkenswert ist weiter bei diesen Versuchen ohne Fettlösungsmittel, daß hier im Gegensatz zu der früheren Feststellung (siehe oben) immer in ziemlichem Umfange während des Versuches sich Säure bildet, welcher Umstand einer eingehenden Besprechung vorbehalten wird¹³⁾.

Zusammenfassung. In der vorliegenden Studie wurden Untersuchungen über das Verhalten von Jod in wässrigen Lösungen gegen Fette beschrieben. Diesen ist als hauptsächlichstes Ergebnis zu entnehmen, daß wässrige Jodlösungen, z. B. Jodjodkaliumlösungen, auf Fette in Abwesenheit eines Fettlösungsmittels bei geringer Jodkaliumkonzentration der Lösung in gleicher Weise einwirken, wie es von uns an anderer Stelle für alkoholische Lösungen festgestellt worden ist, also unter einem den Hüblschen Jodzahlen nahezu entsprechenden Jodverbrauch; dagegen wird bei Vergrößerung der Jodkaliumkonzentration der Jodverbrauch bedeutend kleiner.

Bei Vorhandensein eines Fettlösungsmittels, z. B. Tetrachlorkohlenstoff kommen vor allem die von uns gekennzeichneten Eigenschaften des organischen Lösungsmittels in Betracht, indem dann Jod nur zu einem Teil des quantitativen Wertes verbraucht wird. Das Verhältnis: Jod zu Kaliumjodid beeinflusst bei Anwesenheit eines Fettlösungsmittels die Reaktionsfähigkeit des Jods gegen Fette in noch größerem Maße als bei Versuchen ohne Lösungsmittel.

Säurebildung findet nur bei Versuchen ohne Fettlösungsmittel, und zwar in diesem Falle in bedeutendem Umfange statt. [A. 24.]

Die Bestimmung organischer Dämpfe in Gasgemischen mittels aktiver Kohle, insbesondere die Benzolbestimmung in Leucht- oder Kokereigas.

Von E. BERL und E. WACHENDORFF.

(Mitteilung aus dem Chemisch-technischen und Elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.)

(Eingeg. 7.2. 1924.)

In einer Veröffentlichung¹⁾ geben Franz Fischer und Zerbe ein Versuchsprotokoll über eine Kontrollierung der von Berl, Andress und Müller²⁾ angegebenen Methode zur Bestimmung von Benzolen in Leucht- oder Kokereigas, aus welchem folgen würde, daß diese Methode vollkommen unzuverlässig sei. Diese Folgerung wird von den genannten Autoren auch gezogen und eine Abänderung betreffend die Benutzung einer höheren Temperatur beim Austreiben vorgeschlagen. Wären die Ergebnisse von Fischer und Zerbe richtige, dann würde die unterdes wohl allgemein eingeführte Benzolbestimmungsmethode mit aktiver Kohle gegenüber den alten Methoden erheblichen Nachteil besitzen. Die Wichtigkeit des Gegenstandes veranlaßte uns zu einer Nachprüfung der früher veröffentlichten Ergebnisse, die zeigt, daß die Resultate der Fischer-Zerbeschen Arbeit in einer nicht einwandfreien Arbeitsweise gelegen sein müssen (vgl. hierzu besonders Tafel 3 der Fischer-Zerbeschen Abhandlung), da die Kohlenmethode bei richtiger Anwendung tadellose Ergebnisse zeigt.

Bei dieser Nachprüfung wurde die zu demselben Zweck seinerzeit benutzte Apparatur wieder verwendet und wie folgt verfahren: In das gefüllte und gewogene Rohr wurden mittels einer Pipette in den einen Schenkel einige Kubikzentimeter Benzol auf die aktive Kohle laufen gelassen. Sodann wurde Luft durch das Rohr gesaugt, so daß die frische Luft auf die am meisten mit Benzol gesättigte Kohle traf, wodurch das Benzol in die Kohle verteilt wurde. Nach erfolgtem Temperatúrausgleich wurde das Rohr zurückgewogen, und somit die darin enthaltene Menge Benzol in Gramm bestimmt; die daraus zu erwartenden Kubikzentimeter Benzol ergeben sich ohne weiteres aus dem vorher bestimmten spezifischen Gewicht des Benzols. Darauf wurde dieses abgetrieben, und zwar mit Sattdampf bei einer Außenerhitzung des Rohres auf 130° in der Anordnung wie Figur 1 zeigt.

Die einzelnen Handreichungen sind folgende (soweit ein Experimentator sie ausführen muß):

¹³⁾ Vgl. B. M. Margosches und Wilhelm Hinner: Über die Reaktionsfähigkeit des Jods gegen Fette III, Das Auftreten von Säure bei der Jodeinwirkung auf Fette und die Deutung ihrer Entstehungsweise. Ch. Umsch. d. Fette **31**, 41–46 [1924]. Der IV. Teil dieser Studie über die Reaktionsfähigkeit des Jods gegen Fette: Verhalten von Jod-Jodsäurelösungen erscheint Z. f. Unters. d. Nahr. u. Genußm. 1924.

¹⁾ Brennst.-Chem. **4**, 355 [1923].

²⁾ Z. f. ang. Ch. **34**, 125 [1921].

1. das Kohlerohr bei geschlossenen Hähnen in das auf 130° erhitze Öl- oder Salzbad tauchen,
2. das dem Kühler zugekehrte Ansatzstück des Kohlerohres mit dem Kühler verbinden unter gleichzeitigem Öffnen des an diesem Schenkel befindlichen Hahnes,
3. Anschließen des anderen Schenkels an den Dampftopf und Öffnen des auf dieser Seite befindlichen Hahnes.

In Vorversuchen wurde festgestellt, daß bei dieser Arbeitsweise das Abtreiben nach einer Stunde praktisch beendet ist. Nach erfolgtem Abtreiben wurden unter Belassung des Kohlerohres im Heizbade die Schlauchverbindungen gelöst, einer der Hähne geschlossen und durch den anderen mittels einer Wasserstrahlpumpe Vakuum angelegt. Der Trocknungsprozeß ist nach einer halben Stunde beendet. Nach dem Erkaltenlassen bei geschlossenen Hähnen wurden dieselben Operationen von neuem vorgenommen. Es wurden dabei in einer

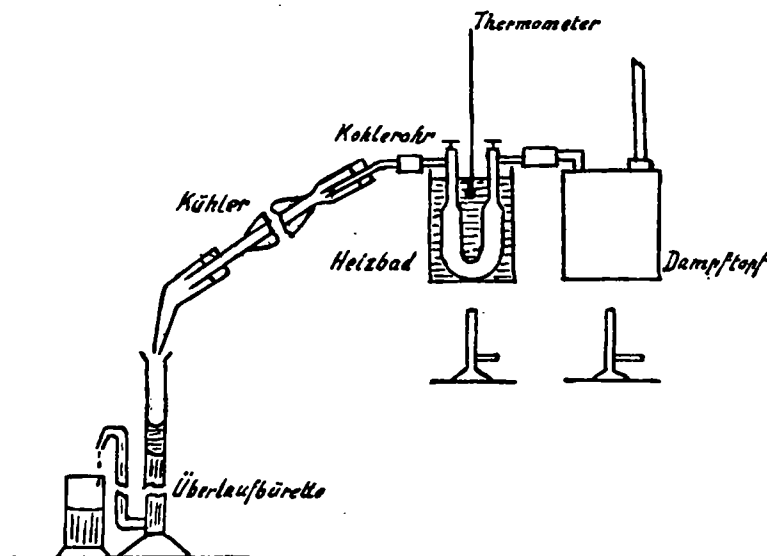


Fig. 1.

Versuchsreihe mit aktiver Kohle die in folgender Tabelle zusammengestellten Ergebnisse erzielt.

Wiedergewinnung von Benzol aus aktiver Kohle mit Wasserdampf bei 130°.

Ver- such Nr.	Benzoleintrag g	ccm	abge- triebenes Benzol ccm	Benzol- verlust ccm	Ausbeute ohne Kor- rektion %	Ausbeute mit Kor- rektion %	Bemerkungen
erstmalige Beladung d. Kohle							
0	4,704	5,30	2,6	2,7	49,0		
1	8,034	9,05	8,6	0,45	95,3	100,0	22 g Sorboidkohle im U-Rohr.
2	6,649	7,50	7,1	0,4	94,8	100,7	
3	4,489	5,07	4,7	0,37	92,8	101,6	Spez. Gewicht des Benzols = 0,887.
4	3,962	4,42	3,9	0,42	88,2	98,4	Dauer der Destilla- tion jeweils 1 Stunde.
5	6,197	6,99	6,5	0,49	93,7	99,4	
6	2,020	2,28	1,8	0,48	79,0	98,7	
7	1,668	1,87	1,4	0,47	74,8	98,9	Dauer der Trocknung jeweils 1/2 Stunde.
8	7,048	7,95	7,5	0,45	94,4	100,0	
9	3,900	4,41	3,9	0,51	88,4	98,6	
Mittel: 0,45					Mittel: 99,6		

Aus dieser Versuchsreihe ergibt sich zwischen eingetragenen und ausgebrachten Benzol eine mittlere Differenz von 0,45 ccm, wobei der Wert von Versuch Nr. 0 außer Betracht gelassen werden muß, da, wie bereits in einer Veröffentlichung³⁾ gesagt ist, die Kohle bei ihrer erstmaligen Beladung einen wesentlichen Anteil zurückbehält, den sie bei der üblichen Behandlungsweise nicht wieder abgibt.

Aus der obigen Versuchsreihe geht weiter hervor, daß bei gleichbleibender Arbeitsweise der Verlust, in Kubikzentimetern ausgedrückt, ein fast gleichbleibender ist. Man muß demnach zu der durch

³⁾ Z. f. ang. Ch. **35**, 332 [1922].

Destillation festgestellten Anzahl Kubikzentimeter des abgetriebenen Materials noch den Korrektionsfaktor addieren, um zum richtigen Ergebnis zu gelangen. Dieses ist um so stärker vom unkorrigierten Wert verschieden, je geringer die Beladung der Kohle war. Das Korrektionsglied ist nicht für alle adsorbierbaren Dämpfe gleich und muß demnach, wenn z. B. Äther oder Methylalkohol zur Bestimmung gelangen, für die angewandte Apparatur und Kohlemenge und Kohleart ermittelt werden. Dieser das Korrektionsglied bedingende konstante Verlust wird durch folgende Umstände verursacht:

1. Adhäsionsverluste im Kühler und Bürette,
2. Verdampfungsverluste, welche ganz besonders im Anfang auftreten, solange noch durch Dampf zu verdrängende Luft vorhanden ist,
3. ein Teil des adsorbierten Benzols, das nach dem Abtreiben noch in der Kohle bleibt ¹⁾, wird durch den Trocknungsvorgang entfernt.

ad 1. Die Adhäsionsverluste sind kaum völlig zu beseitigen, sie bilden, wenn immer dieselbe Apparatur ohne Auswaschen des Kühlers benutzt wird, den geringsten Teil des Gesamtverlustes.

ad 2. Die Verdampfungsverluste könnten dadurch vermindert werden, daß man vor dem Abtreiben die Apparatur evakuiert oder erst Dampf einleitet und später mit der Außenerhitzung beginnt. Mit solcher Arbeitsweise wären aber namhafte Komplikationen verknüpft.

ad 3. Der Rückhaltverlust läßt sich wohl durch Erhöhung der Abtreibetemperatur verringern, aber nicht völlig beseitigen.

Will man also Bestimmungen adsorbierter Dämpfe, z. B. Benzolbestimmungen, in Leucht- oder Kokereigas mit aktiver Kohle vornehmen, so hat man nach folgenden Gesichtspunkten zu verfahren:

1. Man arbeite immer mit derselben Apparatur und bei gleichbleibender Temperatur.
2. Man bestimme das durch mehrfache Umstände bedingte Korrektionsglied.
3. Man verfare bei den darauffolgenden Untersuchungen genau so wie bei der Bestimmung des Korrektionsgliedes und bringe dieses in Anrechnung.

Zusammenfassung: 1. Es wurde erneut festgestellt, daß bei der Wiedergewinnung von Benzol aus aktiver Kohle mit Dampf bei 130° ein dem absoluten Betrage nach gleichbleibender Verlust entsteht.

2. Es wurden die Verlustquellen kritisch beleuchtet.

3. Es wurden Richtlinien für die Bestimmung adsorbierter Dämpfe, z. B. für die Benzolbestimmung in Leucht- oder Kokereigas mittels aktiver Kohle aufgestellt. [A. 23.]

Die Bestimmung der Stärke in technischen Stärkeprodukten und in Pflanzenteilen auf optischem Wege mit Hilfe des Interferometers.

Von Dr. OTTOMAR WOLFF.

Mitteilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Stärke-Zuckerfabrik-Aktiengesellschaft vorm. C. A. Koehlmann & Co. in Frankfurt (Oder).

(Eingeg. 20. 1. 1924.)

Zur Bestimmung der Stärke sind verschiedene Methoden bekannt und in Anwendung. Für den Techniker und auch für den Wissenschaftler ist es oft von großer Bedeutung, den Gehalt eines bestimmten Produktes an Stärke festzustellen. Bei reinem, stärkehaltigem Material, wie z. B. Kartoffelmehl, Maisstärke und anderen Stärkesorten, deren Reinheit ziemlich groß ist, ist diese Bestimmung mit allen bekannten Methoden leicht ausführbar. Entweder wird die Stärke durch Reagentien in Maltose oder, was häufiger der Fall ist, in Glucose übergeführt, dieselbe nach bekannten chemischen Verfahren bestimmt, und daraus der Stärkegehalt berechnet, oder aber die Stärke wird unter Zuhilfenahme von Säuren oder anderen lösenden Reagentien in Lösung gebracht, und der Stärkegehalt der Lösung, sei es durch Polarisation oder auf andere Weise, z. B. durch nachträgliche Ausfällung, bestimmt.

Wesentlich schwieriger gestaltet sich die Bestimmung der Stärke im Pflanzenmaterial, das neben der Stärke noch Faserbestandteile und den Inhalt der Zellen, also Eiweißstoffe enthält. Es ist bekannt, daß die Zellwände der Pflanzen nicht nur aus Cellulose bestehen,

sondern daß sie neben der Cellulose noch Ligninsubstanzen, Hemicellulose und andere Substanzen in wechselnder Menge enthalten. Auch die Eiweißstoffe können bei der späteren Bestimmung der Stärke, sei es auf optischem Wege durch Polarisation, sei es auf chemischem Wege, mit Hilfe der Fehling'schen Lösung zu Fehlerquellen Anlaß geben.

Besonders die Hemicellulosen zeigen äußerst geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischen Eingriffen. So ist es bekannt, daß z. B. die Mittellamellen des Kartoffel- und Möhrenparenchyms schon durch Salzsäure von 0,1 % leicht und rasch hydrolysiert werden ¹⁾.

Wichtig war es für uns, eine Methode zu haben, welche es gestattet, in Kartoffelmehlen und Stärken verschiedenster Reinheit den wirklichen Stärkegehalt zu bestimmen. Obgleich diese Bestimmung mit den bisher bekannten Methoden ohne große Schwierigkeiten auszuführen ist, sind wir doch zur Bestimmung des Stärkegehaltes mit Hilfe des Interferometers geschritten, da diese Bestimmung in kurzer Zeit ohne besondere Reagentien mit einer außergewöhnlichen Genauigkeit möglich ist. Außerdem wollten wir eine Methode finden, welche es gestattet, in dem zerriebenen und ausgewaschenen Kartoffelbrei, der sogenannten Pülpe, den noch vorhandenen Stärkegehalt, die „gebundene Stärke“, einwandfrei zu bestimmen. Diese gebundene Stärke ist in der Pülpe in den noch unzerrissen gebliebenen Zellen der Kartoffel enthalten. Es handelt sich also darum, die in den Zellen befindlichen Stärkekörner in Lösung zu bringen und in der Lösung den Stärkegehalt zu bestimmen.

Von der Beschreibung des Interferometers, welches von Löwe konstruiert ist und von der Firma Carl Zeiß, Jena, gebaut wird, glaube ich absehen zu können, da dieselbe schon wiederholt erfolgt ist ²⁾. Da im Interferometer nur der Unterschied in den Brechungs-exponenten zweier Flüssigkeiten gemessen wird, und zwar ausgedrückt in Trommelteilen, und jedes Interferometer ein Individuum für sich darstellt, so daß zwei Instrumente ohne weiteres nicht miteinander vergleichbar sind, ist es nötig, für jedes Instrument erst eine Eichkurve herzustellen.

Zur Bestimmung des Stärkegehaltes in Kartoffelmehlen verfährt man folgendermaßen: In zwei gleiche Meßkolben von 200 ccm In-

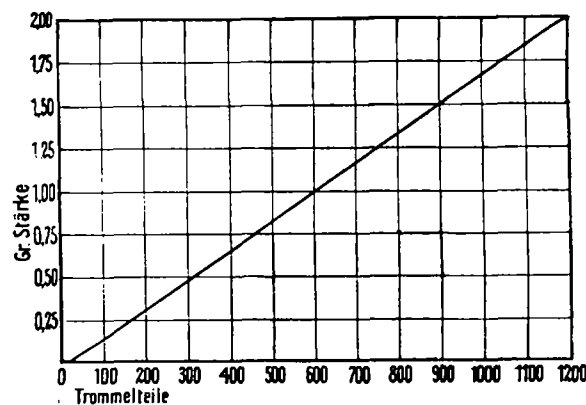


Fig. 1.

halt wägt man je 0,1, 0,2, 0,5 usw. bis 2 g einer absolut reinen und trocknen Stärke, füllt die Kolben etwa bis zur Hälfte mit Wasser (es ist gleichgültig, ob man destilliertes oder gewöhnliches Leitungswasser anwendet, nur ist es erforderlich, in beiden Kolben das gleiche Wasser zu nehmen), kocht den Inhalt des einen Kolbens zur Verkleisterung der Stärke auf, kühlt ihn sodann auf etwa 40° ab und versetzt nun beide Kolben mit 20 ccm einer 1½%igen Diastaselösung (Diastase-Maltin von Kahlbaum). Den Kolben mit dem unverkleisterten Inhalt läßt man bei gewöhnlicher Temperatur stehen, der Kolben mit der verkleisterten Stärke wird für eine Stunde in einem Wasserbad von etwa 42° der Einwirkung der Diastase unterworfen. Die Diastase braucht für den Vergleichungsversuch nicht abgetötet zu werden, da, wie es bekannt ist und wir uns durch wiederholt stundenlange Versuche überzeugt haben, die Diastase unverkleisterte Stärkekörner nicht angreift. Nach Ablauf einer Stunde werden beide Kolben in ein Kühlbad gesetzt, um sie auf normale Temperatur abzukühlen. Es wird in jeden Kolben je 1 g einer möglichst reinen (durch Schlämmen und Behandeln mit Salzsäure und nachheriges Trocknen gereinigten) Kieselsgur gegeben, zur Marke aufgefüllt, und der Inhalt beider Kolben durch gleich große trockne Faltenfilter filtriert. Beide erhaltenen Lösungen werden im Interferometer in der 10-mm-Kammer miteinander verglichen, und die abgelesenen Trommelteile in ein Koordinatensystem eingetragen, wobei auf

¹⁾ Reinitzer, Hölpe-Seyler, Ztschr. f. physiol. Chem. 23, 174.

²⁾ Chem. Ztg. 1911, S. 557; 1912, S. 537; 1915, S. 105; 1921, S. 405.

⁴⁾ Vgl. Berl u. Schwebel, Z. f. ang. Ch. 36, 541 [1923].