

esterartige Verbindungen durch eine Dialyse¹⁵⁾ von der Säure trennen, wobei Elektrolyse¹⁶⁾ günstig wirken soll. Man bekommt aber dann eine verdünnte Schwefelsäure, welche wieder durch Eindampfen konzentriert werden muß. An Stelle der Eindampfung ist freilich auch Neutralisation vorgeschlagen worden, die mit Ammoniak oder Kalk erfolgen soll. Im ersten Falle entsteht das verwendbare Ammoniumsulfat¹⁷⁾, im letzteren Falle Gips, der mit Ammoniumcarbonat in Ammoniumsulfat und kohlensauren Kalk umgesetzt werden kann. Ein anderer Vorschlag zur Verarbeitung der verdünnten Schwefelsäure geht dahin, daß zur Neutralisation Schwefelcalcium Verwendung findet, das naturgemäß Gips und Schwefelwasserstoff liefern wird¹⁸⁾. Schwefelwasserstoff soll zu Schwefeldioxyd verbrannt und in Schwefelsäure übergeführt werden, die in den Prozeß zurückkehren kann. Der Gips wird durch Kohle oder die Ligninabfälle des Verfahrens wieder zu Schwefelcalcium reduziert.

Günstiger liegt die Frage der Regeneration bei Verwendung von hochkonzentrierter Salzsäure nach Willstätter. Es erscheint möglich, im Vakuum die Salzsäure weitgehend, fast vollständig aus der Zuckerlösung zu entfernen, ein Problem, dessen Lösung von der Goldschmidt A.-G. in sehr origineller Weise durch Verwendung von Ölen als Wärmeüberträger angestrebt worden ist. Bestechend bei diesem Verfahren ist, daß man die Gesamtmenge der Cellulose verzuckern kann und eine Zuckerlösung erhält, die in verschiedenster Weise verwendbar ist, indem sie auf Zucker, Zuckerfutter und Alkohol verarbeitet werden kann. Als Nebenprodukt entsteht Lignin, dessen Brennwert beispielsweise in einer Staubfeuerung oder in Form von Briketts ausgenutzt werden kann. Derartiges Abfallprodukt ist jedenfalls weit verwendbarer als dasjenige bei der Verzuckerung mit verdünnter Säure entstehende Gemisch von Lignin und Cellulose, wenn auch natürlich die ganze Fabrikation viel umständlicher ist.

Um die Vakuumdestillation zu umgehen, hat man auch versucht, die Chlorwasserstoffsäure mit Hilfe von warmer Luft auszublasen. Die abziehenden Salzsäuredämpfe sollen dann auf frisches Holzmaterial zur Einwirkung kommen, derart, daß mit Wasser oder mit starker Salzsäure durchtränktes Holzmaterial mit den abziehenden Gasen gesättigt wird¹⁹⁾. Für die Sättigung oder für die Austreibung des Chlorwasserstoffes ist die schleimige, schmierige Beschaffenheit des Holzmehles hinderlich, die sich bei der Quellung des Celluloseinhaltes der Holzteilchen durch Salzsäure einstellt²⁰⁾. Auch muß damit gerechnet werden, daß infolge der Reaktionswärme bei der Absorption von Salzsäuregas durch das feuchte Holz die schädliche Hydrocellulose entsteht. Vorderhand ist jedenfalls das Verfahren mit hochkonzentrierter flüssiger Salzsäure dem Verfahren mit Salzsäuregas unbedingt überlegen.

An Stelle von Schwefelsäure oder Salzsäure allein sind auch andere Säuren, wie Phosphorsäure oder Gemische von Säuren, wie Schwefelsäure mit Salzsäure²¹⁾ vorgeschlagen worden, endlich auch Gemische von organischen Säuren²²⁾ mit Salzsäure. Die notwendige Regeneration der Säuren dürfte sich durch die Anwendung von Gemischen noch komplizierter gestalten.

Bei der Beurteilung der Wirtschaftlichkeit derartiger Verfahren muß auch die Frage erörtert werden, ob nicht noch ganz andere Ver-

15) Wohl: E. P. 146 455 vom 3./7. 1920 u. F. P. 519 691 vom 3./7. 1920.

16) Budnikoff: Z. u. P. Nr. 10, S. 227, 1923.

17) Waldhof u. Hottenroth: D. R. P. 340 212, Kl. 89 i vom 12./12. 1919.

18) Hoefft u. Samec: Ö. P. 83 367 vom 2./5. 1919. Dörner u. Reimann: Ö. P. 92 059 vom 18./8. 1921.

19) Schwalbe: D. R. P. 305 690, Kl. 89 i, Gr. 1.

20) Kinzelberger: Ö. P. 85 736 vom 18./9. 1916.

21) Hoefft u. Samec: Ö. P. 83 367 vom 2./5. 1919.

22) Waldhof: D. R. P. 340 212, Kl. 89 i, vom 12./12. 1919. Zusatz zum D. R. P. 308 150.

23) Vgl. Hawley: Wood distillation. The Chemical Catalog Company Inc. New York 1923, S. 27 u. 28. The Stafford Process and The Seaman Process.

24) Schwalbe u. Schepp: Ber. 2, 319 [1924].

25) Vgl. die Arbeiten v. Kohlschütter.

fahren zur Verwertung von Sägemehl oder Holzabfällen im Wettbewerb stehen. Als solche kämen in Frage die Herstellung von Faserstoff und diejenige von Kohle. Bei ersterem Verfahren sind die Aussichten recht ungünstig. Durch die weitgehende Zerteilung, die das Sägemehl erfahren hat, sind zu viel Fasern zerschnitten, so daß naturgemäß bei der Kochung auf Zellstoff kurzfaseriger, ja pulvelförmiger Zellstoff entstehen muß, der während der Kochung größtenteils in Lösung geht. Schon aus diesem Grunde ist also die Ausbeute an Zellstoff und dessen Qualität schlecht. Es kommen aber noch hinzu die oben schon gekennzeichneten physikalischen Faktoren, die häufige Übertrocknung und der Gehalt des Holzes an Harz und oxydiertem Terpentin. Endlich ist noch zu erwähnen, daß die Ausnutzung der Kochgefäße außerordentlich ungünstig ist. Es ist zu bedenken, daß Sägemehl, das wohl vorwiegend in Betracht kommt, ein außerordentlich sperriges Material darstellt, von dem 150 kg den Raum eines Kubikmeters erfüllen. Durch Stampfen kann man allerdings die Ausnutzung des Kocherraumes günstiger gestalten, aber die Durchdringbarkeit des festgepreßten Materials für die Kochflüssigkeit ist dementsprechend wieder ungünstiger. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Aussichten für eine Zellstoffgewinnung aus Sägemehl sehr schlecht sind.

Günstiger scheint die Wirtschaftlichkeit der Trockendestillation zu sein. Nach Mitteilungen aus den Vereinigten Staaten²³⁾ soll es gelingen sein, Sägemehl in kontinuierlichem Betriebe durch eine geschickte Apparatanordnung zu verkohlen. Es soll dabei möglich geworden sein, die im Trockendestillationsprozeß entstehende Wärme auszunutzen, so daß der ganze Prozeß mit sehr großer Wärmeökonomie arbeitet. Immerhin kann ein solcher Prozeß zwei grundlegende Übelstände der Trockendestillation nicht beseitigen, nämlich die schlechte Wärmeübertragung — jedes Sägemehlteilchen ist von einer Lufthülle umgeben und selbst ein schlechter Wärmeleiter — und die Überhitzung der Destillationsprodukte an den heißen Retortenwänden. Durch eine „nasse Verkohlung“, bei welcher man die Wärme nach den Vorschlägen von Bergius durch eine Flüssigkeit übertragen läßt, kann bei Verwendung von hochkonzentrierter Salzlösung als Wärmeüberträger eine Verkohlung bei Temperaturen unter 200° erreicht werden²⁴⁾. Die Vermeidung einer Überhitzung führt zu einer wesentlich gesteigerten Essigsäureausbeute. Das vorstehend angedeutete Verfahren würde in seiner Durchführung eine weit einfache Apparatur bedingen als die Herstellung von Zucker und Sprit mit Hilfe der überkonzentrierten Salzsäure. Immerhin wird man unter besonderer Berücksichtigung der Örtlichkeit von Fall zu Fall zu erwägen haben, welches von diesen Verfahren die besten Aussichten auf Erfolg bietet.

Die vorstehenden Ausführungen haben hoffentlich gezeigt, daß das Problem der Verzuckerung durchaus nicht ein rein chemisches ist, daß vielmehr die physikalische Beschaffenheit des zu verzuckerten Materials vollste Beachtung verdient. Chemische Prozesse an faserartigen Gebilden sind eng verknüpft mit Quellungs-, Trocknungs- und Oberflächenproblemen. Die „Topochemie“²⁵⁾, die Lehre von dem Einfluß der Oberflächenentwicklung auf die chemische Reaktion, wird ganz besonders in der Faserchemie eine bedeutsame Rolle spielen.

[A. 28.]

Über Kakaobutter und deren evtl. Verfälschung mit Kokosnusfett.

Von Prof. Dr. W. VAUBEL, Darmstadt.

(Eingeg. 2./2. 1924.)

Vor einiger Zeit hatte ich Gelegenheit, Untersuchungen von Kakaobutter aus verschiedenen Stadien der Kakaofabrikation auszuführen. Da die Ergebnisse dieser Untersuchungen uns Aufschluß über immerhin bemerkenswerte Veränderungen geben, wie sie durch die einzelnen Prozeduren hervorgerufen wurden, und da ferner die Möglichkeit einer sachlichen Beurteilung der Kakaobutter vermehrt wird, seien nachstehend die betreffenden Werte wiedergegeben:

	Schmelzpunkt	V.-Zahl	Jodzahl	Art der Erstarrung	Schmelzpunkt	Art der Erstarrung
bisher benutzte Konstanten	28—36°	192—202	28—41,7	höckerig	48—53°	etwas
Fett von Rohkakaobohnen	24—27°	229,7	48,2	ziemlich höckerig	45—49°	etwas
Kakaobohnen, gebrochen u. geröstet	28—32°	213,4	41,0	nicht höckerig	40—46°	wenig
geröstet u. geschröten	25—27°	204,8	41,0	" "	43—46°	nicht
präparierte Kakaomasse	25—27°	190,0	43,8	" "	43—45°	nicht
Kakaomasse	31—33°	191	41,3	" "	37—39°	wenig
Kakaopulver	28—30°	228,1	40,4	" "	45—49°	nicht

Hieraus ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Durch das Rösten usw. erfährt das Rohfett Umwandlungen in bezug auf Jodzahl, Verseifungszahl und Art der Erstarrung. Das den unveränderten Kakaobohnen entzogene Fett zeigt hohe Verseifungszahl, hohe Jodzahl und erstarrt höckerig. Durch das Rösten und Behandeln mit Alkali werden Verseifungs- und Jodzahl herabgesetzt. Es vermindern sich auch oder werden verändert die Bestandteile, die Ursache zum Höckerigwerden geben.

2. Die Änderungen, die der Schmelzpunkt erfährt, sind nicht beträchtlich. Ihre Deutung ist schwierig.

3. Zeigt eine Kakaobutter noch hohe Verseifungs- oder Jodzahl und erstarrt sie höckerig, so ist sie aus rohen oder nur schwach gerösteten und schwach präparierten Bohnen gewonnen.

Natürlich könnten auch die Verschiedenheiten der Handelssorten von Kakaobohnen Unterschiede in der Zusammensetzung und somit der Konstanten bedingen. Dies wird jedoch von A. W. Knapp¹⁾ bestritten. Nach seinen Untersuchungen ergaben Kakaobutteranalysen von bestimmter Herkunft sehr gute Übereinstimmung mit den Kennzahlen von Mischprodukten des Handels.

Vorstehende Zahlen ergeben ein Bild von dem Wechsel der Kennzahlen und sonstigen Eigenschaften der Kakaobutter. Die Ursachen dieses Wechsels liegen wohl zum Teil in der Umbildung niedermolekularer Fettsäuren in hochmolekulare und der Bildung geringer Mengen von Seife sowie einer Oxydationserscheinung infolge der Einwirkung der Hitze und des aufschließenden Präparates. Für die Beurteilung der Reinheit von Kakaobutter müssen die bisher benutzten Konstanten erhöht werden, und zwar:

Spez. Gew.	Schmelzpt.	V.-Zahl	Jodzahl	Schmelzpunkt der Fettsäuren
0,950—0,976	24—36° bzw. 24—33°	190—230 —	28—48,2 40—48,2	37—49° —
statt bisher	28—36°	192—202	28—41,2	48—53°

In neuerer Zeit findet man öfter, daß Kakaobutter mehr oder weniger durch Kokosnusfett ersetzt wird. Dessen Konstanten sind folgende:

Spez. Gew.	Schmelzpt.	V.-Zahl	Jodzahl	Schmelzpunkt der Fettsäuren
0,9250	20—28°	246,2—268,4	8—9,5	24—27°

Um festzustellen, ob die physikalischen Konstanten einen sicheren Anhaltspunkt ergeben zur raschen Feststellung der Menge des zugesetzten Kokosnusfettes wurde eine Anzahl von Versuchen durchgeführt.

Mischungen von um je 10 % zunehmendem Zusatz von Kokosnusfett zur Kakaobutter wurden zunächst auf Veränderung des Schmelzpunktes untersucht. Es ergaben sich hierbei folgende Werte:

Kakaobutter mit 0 % Kokosnusfett	Schmelzpt. 31°
” ” 10 %	” 30°
” ” 20 %	” 29°
” ” 30 %	” 29°
” ” 40 %	” 28°
” ” 50 %	” 27°
” ” 60 %	” 25°
” ” 70 %	” 25°
” ” 80 %	” 23°
” ” 90 %	” 25°
” ” 100 %	” 25°

Wir sehen also typische, langsam fortschreitende Erniedrigung des Schmelzpunktes bis zu 23° bei 80 %, hierauf wieder kleinen Anstieg. Zu bemerken ist noch, daß man mitunter auch Erstarren in Rosettform beobachtet, wie sie bei Kokosfett häufiger ist. Doch werden von anderer Seite auch wieder feine Nadelbildung für Kokosfett beschrieben, so von E. Hinks²⁾ bei Nachweis von Kokosfett in der Butter.

In gleicher Weise wurde auch die Refraktion der Mischungen untersucht, und zwar bei einer Temperatur von 60°. Hierbei wurden folgende Werte beobachtet:

Kakaobutter mit 0 % Kokosfett	Refraktion 1,4489
” ” 10 %	” 1,4482
” ” 20 %	” 1,4481
” ” 30 %	” 1,4471
” ” 40 %	” 1,4459

¹⁾ A. W. Knapp, Chem. Trade Journ. 72, 133 [1923]; Ch. C. 1923, II, 782.

²⁾ E. Hinks, The Analyst 32, 160 [1907].

Kakaobutter mit 50 % Kokosfett	Refraktion 1,4451
” ” 60 %	” 1,4448
” ” 70 %	” 1,4440
” ” 80 %	” 1,4432
” ” 90 %	” 1,4422
” ” 100 %	” 1,4416

Im allgemeinen findet somit eine gleichmäßige Abnahme der Refraktion mit zunehmendem Gehalt an Kokosnusfett statt, so daß also hierdurch die Möglichkeit einer raschen Entscheidung vorhanden ist, vorausgesetzt, daß auch die sonstigen Umstände auf eine derartige Beimischung deuten.

Von englischen Forschern wird häufiger eine Verfälschung der Kakaobutter mit sog. Illipébutter erwähnt. Nach Untersuchungen von Tate und Pooley³⁾ sind die Daten für beide die folgenden:

Kakaobutter	Illipébutter
D _{15,5} ⁶⁰	0,8825
D _{15,5} ⁹⁹	0,8575
Viscosität	99,9
Jodzahl	39,8
Schmelzpt. der Fette	30,5
Schmelzpt. der Fettsäuren	49,4
Refraktion [n] _D ¹⁵	1,4569

Eine Bestimmung der Refraktion würde nach den vorliegenden Angaben keinen Anhaltspunkt für das Vorliegen einer Fälschung ergeben. Auch sonst liegen die Werte in allzugroßer Nähe und im allgemeinen im Bereich der für Kakaobutter geltenden Grenzzahlen, als daß hierdurch eine sichere Entscheidung möglich wäre. Nach Tate und Pooley ergibt sich eine Möglichkeit für einen Nachweis und eine Bestimmung der beiden Fette nebeneinander durch Multiplikation der Werte für D₁₅⁶⁰ und D₁₅⁹⁹, Viscosität, Schmelzpunkt des Fettes und der freien Fettsäuren und des reziproken Wertes der Jodzahlen miteinander. Die Mittelwerte für die rohen Fette sind für Kakaobutter 3150, für Illipébutter 4403. [A. 20.]

Die Organisation chemischer Forschung.

Von I. KOPPEL, Berlin.

(Eingeg. 29.I. 1924.)

Die folgenden Ausführungen sind nicht als Ausklang des Organisationsstauchs der Kriegszeit zu betrachten; die darin enthaltenen Gedanken sind vielmehr weit älteren Ursprungs und verdanken ihre Entstehung langjährigen literarischen Arbeiten, die erst kürzlich zu einem gewissen Abschluß gekommen sind.

Wer jemals den Versuch gemacht hat, sich aus der Literatur ein klares Bild von einem kleineren oder größeren Gebiet der anorganischen Chemie — auf die ich mich hier ausschließlich beschränke — zu machen, wird erkannt haben, wie lückenhaft unsere Kenntnisse selbst auf den am besten bearbeiteten Gebieten sind. Verbindungen, deren Existenz mit Sicherheit anzunehmen ist, sind niemals dargestellt worden, wichtige Konstanten viel untersuchter Stoffe fehlen oder sind nur höchst mangelhaft bestimmt, technisch wichtige Reaktionen sind niemals quantitativ verfolgt worden usw. Durch die Handbücher schleppt sich eine Fülle einander widersprechender oder mit allgemein anerkannten Gesetzen nicht übereinstimmender Angaben hindurch, und wenn man für einen wissenschaftlichen oder technischen Zweck eine zuverlässige Vorschrift oder Konstante braucht, so wird man in vielen Fällen im Stich gelassen. Auf der einen Seite eine ungeheure Menge feinster Einzelarbeit, auf der anderen Seite Lücken und Unsicherheit über ganz naheliegende Gegenstände. Der Grund dieser unerfreulichen Verhältnisse liegt klar zutage; es ist der Mangel aller Organisationen in der Forschung, wodurch Gegenstand und Grenzen der wissenschaftlichen Untersuchung dem Guttücken, der Fähigkeit und den Mitteln des einzelnen überlassen sind.

Der Gedanke, die wissenschaftliche Forschung zu organisieren, ist wohl schon öfter ausgesprochen worden; wenn man ihn bisher noch nicht tatkräftig verfolgt hat, so liegt das wohl wesentlich darin begründet, daß sich dagegen ein sehr naheliegender und gewichtiger Einwand anführen läßt, nämlich: „Die eigentlich schöpferische Forschung — unbedingt die wertvollste — ist ganz von der einzelnen Persönlichkeit bedingt und läßt sich nicht organisieren.“ Zu diesem Satz bekenne ich mich vollkommen, und wenn mir trotzdem eine Organisation der Forschung zweckmäßig scheint, so soll damit gesagt sein, daß ein großer Teil der gesamten Forschung

³⁾ F. G. H. Tate u. J. W. Pooley, The Analyst 46, 229 [1921]; Ch. C. 1921, IV, 665.