

reaktion nachzuweisen war, war auch in der Parallelreihe entsprechend starke Hemmungswirkung auf die Botrytissporen einwandfrei feststellbar.

Es ermöglicht somit diese einfache Methode auf biologischem Wege und feiner, als oftmals die chemische Reaktion es angibt, festzustellen, ob und wie stark eine Regenwirkung auf die Spritzbrühe stattgefunden hat. Da der ganze Versuch während seines Verlaufes, sowohl biologisch als auch chemisch-mikroskopisch verfolgt werden kann, liegt auch darin ein besonderer Vorteil.

[A. 205.]

### Analytisch-technische Untersuchungen.

#### Über die Anwendbarkeit der Schnellmethode zur Bestimmung der Jodzahl fetter Öle für feste Fette.

Von B. M. MARGOSCHES, W. HINNER† und L. FRIEDMANN.

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie I der Deutschen Technischen Hochschule Brünn.

(Eingeg. 21./7. 1924.)

Die vor kurzem in dieser Zeitschrift veröffentlichte Schnellmethode zur Bestimmung der Jodzahl fetter Öle mit Jod und Alkohol unter Mitwirkung von Wasser als hydrolisierenden Agens<sup>1)</sup> hat den Vorteil, ohne Mitverwendung von Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff und des kostspieligen Kaliumjodids ausgeführt werden zu können. Über ihre Brauchbarkeit zur Bestimmung der Jodzahl fetter Öle und technischer Fettprodukte flüssiger Natur konnten wir uns durch eine weitere Reihe von Versuchen überzeugen. Die Unterschiede zwischen den Hüblschen Jodzahlen und denen der vorgeschlagenen Schnellmethode sind, wie aus der folgenden Versuchsreihe I zu entnehmen ist, sehr geringe und stehen in voller Übereinstimmung mit den in der obengenannten Arbeit gemachten Angaben.

Einen Nachteil der beschriebenen Schnellmethode bildet ihr beschränkter Anwendbarkeitsbereich, da feste Fette im allgemeinen bei gewöhnlicher Temperatur eine zu geringe Alkohollöslichkeit aufweisen, um einer Jodzahlbestimmung in der dort angeführten Art zugänglich zu sein. Der Behebung dieses Nachteiles wandten wir nun unser Hauptaugenmerk zu.

Wir versuchten zunächst, durch Mitanwendung eines mit Wasser in größerem Maße mischbaren Fettlösungsmitteis, und zwar des Äthyläthers, zum Ziele zu gelangen. Die unter Verwendung von Äthyläther vorgenommenen Versuche ergaben Werte, die mit den Hüblschen Jodzahlen verglichen, höher als diese waren und sich um ungefähr zwei Einheiten von den letzteren unterschieden. Das wiederholte unerlässliche, kräftige Schütteln zwecks Erzielung einer feinen Emulsion, wie auch bei der Vornahme der Rücktitration des Jodüberschusses bedingt jedoch unter Umständen geringe Jodverluste; ferner tritt auch die Stärkereaktion nicht scharf auf. In vielen Fällen zeigten Parallelversuche keine gute Übereinstimmung, so daß wir von dieser Arbeitsweise Abstand nahmen.

Es bestand demnach die gestellte Aufgabe darin, die Jod-Alkoholschnellmethode zur Bestimmung der Jodzahl fester Fette ohne Hinzufügen eines anderen, mit Wasser mischbaren Fettlösungsmitteis, als des Alkohols, brauchbar zu machen<sup>2)</sup>.

1) B. M. Margosches, W. Hinner und L. Friedmann, Z. ang. Ch. 37, 334 [1924].

2) Über die Anwendung anderer Alkohole (Propyl-, Isopropyl-, Butylalkohol usw.) werden wir gelegentlich berichten.

#### Versuchsreihe I.

##### Vergleichende Jodzahlbestimmungen mit Hübl-Lösung und Jod-Alkohol.

###### Flüssige Fettprodukte.

Lösungsmittel: 10 ccm 99,8%iger Alkohol.

Jodlösungen: 20 ccm Hüblsche bzw. 20 ccm  $\frac{1}{5}$  n.-alkoholische Jodlösung.

Vers.-Nr.	Versuchs-material	Ein-wage g	Jodverbrauch entspr. ccm $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	J.-Z. nach Hübl	J.-Z. mit Jod-Alkohol	Säurebildung in % des Jodverbrauches
1		0,1457	9,72	84,7		14
2	Olivenöl	0,1400	9,38		85,0	50
3		0,1410	9,41		84,7	50
4		0,1475	9,60	82,6		17
5	Sulfuröl (techn.)	0,1502	9,78		82,6	50
6		0,1534	9,94		82,3	50
7		0,1370	10,93	101,6		9
8	Mandelöl	0,1371	10,96		101,5	50
9		0,1315	10,52		101,6	50
10		0,1390	11,30	103,2		9
11	Erdnußöl	0,1649	13,41		103,2	51
12		0,1381	11,24		103,3	51
13		0,1434	11,34	100,4		10
14	Rüböl	0,1427	11,25		100,1	50
15		0,1413	11,20		100,6	51
16		0,1344	11,06	104,5		12
17	Crotonöl	0,1327	10,90		104,3	49
18		0,1335	10,98		104,4	50
19		0,1274	13,45	134,0		12
20	Sonnen-blumenöl	0,1153	12,16		133,9	50
21		0,1188	12,52		133,8	49
22		0,1069	13,41	163,0		14
23	Leinöl-firnis	0,1014	13,00		162,8	50
24		0,1098	14,10		163,0	51
25	Extraktöl (für Textil-zwecke)	0,1505	5,68	47,9		17
26		0,1464	5,52		47,8	50
27		0,1586	5,97		47,8	50
28		0,2062	2,29	14,1		10
29	Kokosöl-fettsäuren	0,2106	2,35		14,1	50
30		0,2128	2,37		14,1	51

Bei der Jodzahlbestimmung fetter Öle nach der Schnellmethode wird die in der Wärme (Wasserbad) erhaltene alkoholische Fettlösung allmählich bis zur gewöhnlichen Temperatur erkalten gelassen; versucht man auch bei festen Fetten so vorzugehen, erfolgt Fettausscheidung und demgemäß fehlt die Grundbedingung für den richtigen Verlauf der Schnellmethode, nämlich das Vorhandensein einer Fett-Wasseremulsion.

Einige Vorversuche zeigten jedoch, daß, wenn man die erhaltene warme Lösung des festen Fettes (0,2 bis 0,4 g Einwage) in absolutem Alkohol nicht völlig erkalten läßt, sondern nur bis ungefähr 25°, so daß die Lösung unbedingt noch klar bleibt, und nun 20 ccm einer  $\frac{1}{5}$  n.-alkoholischen Jodlösung — bei Fetten mit sehr niedriger Jodzahl nur 10 ccm dieser Lösung, damit beim Verdünnen mit Wasser keine Jodausscheidung stattfindet — und nach erfolgtem Umschwenken 200 ccm Wasser hinzufügt, eine Emulsion wie bei den erkaltenen Lösungen der fetten Öle auftritt. Durch diese Änderung der Arbeitsweise ist die Möglichkeit gegeben, die Schnellmethode auch für feste Fette anzuwenden. Die weitere Durchführung der Jodzahlbestimmung stimmt mit der für die „fetten Öle“ angegebenen überein.

In der folgenden Versuchsreihe II sind vergleichende Jodzahlbestimmungen einer größeren Anzahl fester Fette

und technischer Fettprodukte fester Natur verzeichnet, die die Anwendbarkeit der Schnellmethode erweisen<sup>3)</sup>.

### Versuchsreihe II.

#### Vergleichende Jodzahlbestimmungen mit Hübl-Lösung und Jod-Alkohol.

##### Feste Fettprodukte.

Lösungsmittel: 10 ccm 99,8%iger Alkohol.

Jodlösungen: 20 ccm Hüblsche bzw. 20 ccm  $\frac{1}{5}$  n.-alkoholische Jodlösung.

Vers.-Nr.	Versuchs-material	Ein-wage g	Jodverbrauch entspr. ccm $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	J.-Z. nach Hübl	J.-Z. mit Jod-Alkohol	Säurebildung in % des Jodverbrauches
1	Talg	0,2215	5,62	32,2		19
2	[Premier Jus]	0,2085	5,29		32,2	50
3		0,2297	5,76		31,8	50
4		0,2257	1,75	9,9		10
5	Preßtalg	0,1909	1,47		9,8	50
6		0,1981	1,51		9,7	50
7	Fettsäuredestillat <sup>1)</sup>	0,1624	7,28	56,9		23
8		0,1555	6,88		56,2	50
9		0,1823	8,11		56,4	51
10	Preßstearin	0,2373	4,30	23,0		17
11		0,2030	3,76		23,5	50
12		0,2045	3,80		23,6	50
13	Knochenfett (Benzin, extrahiert, unaffiniert)	0,2109	7,77	46,8		13
14		0,2141	8,31		49,3	51
15		0,2564	10,08		49,9	52
16		0,2723	3,43	16,4		9
17	Ceres	0,2071	2,73		16,7	50
18		0,2090	2,71		16,4	50
19	Palmöl (Lagos)	0,1608	6,56	52,8		13
20		0,1683	6,96		52,5	50
21		0,1626	6,69		52,2	50
22	Palmkernöl	0,3474	3,83	14,0		11
23		0,2263	2,50		14,0	50
24		0,3250	3,65		14,3	51
25	Kokosöl <sup>1)</sup> (Cochin)	0,2373	1,30	7,0		9
26		0,2737	1,50		7,0	53
27		0,2125	1,20		7,2	53

Neben der Bestimmung des Schmelz- bzw. Erstarzungspunktes und der sich immer mehr einbügernden Grün-Halden-Hydrierzahl spielt wohl die Ermittlung der Jodzahl eine große Rolle im Fetthärtungsbetrieb, und es sind daher von Interesse die in der nächsten Versuchsreihe III verzeichneten Daten, aus denen hervorgelit, daß die Schnellmethode auch bei der Untersuchung gehärteter Fette gute Dienste leistet.

Über die Anwendbarkeit der Schnellmethode für Harze, Mineralölprodukte und Wachse, unter besonderer Berücksichtigung des Wollfettes, werden wir demnächst berichten.

<sup>3)</sup> Wir konnten uns in manchen Fällen überzeugen, daß, wenn man zu der auf ungefähr 25° erkalten gelassenen, alkoholischen Fettlösung zunächst 200 ccm Wasser und nachher 20 ccm  $\frac{1}{5}$  n.-alkoholischer Jodlösung hinzugibt, die erhaltenen Jodzahlen den nach der ursprünglichen Vorschrift ermittelten gleichen. Dieses Verhalten wollen wir eingehend durch viele Versuchsreihen überprüfen, da es für die Methodik der Jodzahlbestimmung weitere besondere Vereinfachungen mit sich bringen könnte. Möglicherweise gelänge es dann auch, für „feste Fette“ 96 % Alkohol als Fettlösungsmittel zu benutzen.

<sup>4)</sup> In absolutem Alkohol in der Wärme gelöst, obwohl bereits in 95 % bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich.

### Versuchsreihe III.

#### Vergleichende Jodzahlbestimmungen mit Hübl-Lösung und Jod-Alkohol.

##### Gehärtete Fette.

Lösungsmittel: 10 ccm 99,8%iger Alkohol.

Jodlösungen: 20 ccm Hüblsche bzw. 20 ccm  $\frac{1}{5}$  n.-alkoholische Jodlösung.

Vers.-Nr.	Versuchs-material	Ein-wage g	Jodverbrauch entspr. ccm $\frac{1}{10}$ n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	J.-Z. nach Hübl	J.-Z. mit Jod-Alkohol	Säurebildung in % des Jodverbrauches
1	Geh. Tran	0,2355	10,96	59,1		15
2	(Talgit)	0,2336	10,79		58,6	50
3	Geh.	0,2155	8,17	48,1		10
4	Sesamöl	0,2050	7,82		48,4	50
5		0,2041	7,77		48,3	50
6	Geh.	0,2069	5,28	32,4		19
7	Nigeröl	0,2240	5,81		32,9	51
8	Geh. Leinöl	0,2534	12,19	60,6		9
9	(Linol)	0,2202	10,57		60,9	51
10	Geh. Ricinusöl	0,2030	0,49	3,1		9
11		0,2027	0,47		3,0	50
12	(Castorit)	0,2034	0,50		3,1	51

### Zusammenfassung.

In vorliegender Mitteilung wird zunächst die Brauchbarkeit der vor kurzem in dieser Zeitschrift (37, 334 ff.) veröffentlichten Schnellmethode zur Bestimmung der Jodzahl fetter Öle mit Jod und Alkohol an einer weiteren Reihe flüssiger Fettprodukte bestätigt.

Den Kernpunkt der vorliegenden Arbeit bildet die Behebung des großen Nachteiles der obengenannten Methode, für feste Fette nicht anwendbar zu sein. Durch eine geringe, grundsätzlich wichtige Änderung der Arbeitsweise der zur Bestimmung der Jodzahl flüssiger Fette beschriebenen Schnellmethode gelang es, diese auch der Bestimmung der Jodzahl fester Fette zugänglich zu machen.

Die nunmehr ausgearbeitete, sowohl für flüssige als auch für feste Fette anwendbare, einfache und wohlfeile Schnellmethode („hydrolytische Jodzahlbestimmung“) dürfte praktische Bedeutung erlangen<sup>5)</sup>. [A. 170.]

### Der normale Wassergehalt von Steinkohlen und Koks.

Von N. SCHOORL.

Aus dem Pharmazeutischen Laboratorium der Rijks-Universität Utrecht.

(Eingeg. 21./7. 1924.)

Der Wassergehalt spielt bei der Beurteilung von Brennstoffen eine bedeutende Rolle. Das Wasser muß als ein wertloser Bestandteil angesehen werden, weil es keine Heizwirkung ausübt; es ist sogar ein schädlicher Bestandteil, da zur Verdampfung des Wassers auf dem Feuerherde einige Wärme notwendig ist und daher verloren geht.

Die Bestimmung des Wassergehaltes geschieht bei Steinkohlen und Koks meistens durch Messung des Gewichtsverlustes, der bei der Trocknung des gepulverten

<sup>5)</sup> Dem Reaktionsverlaufe nach führt die Schnellmethode zur Ermittlung der „Jodhydroydzahl“; vgl. unsere Mitteilung in der Chemischen Rundschau a. d. Gebiete d. Fette 31, 41 [1924].