

oder Cyclohexanol zugesetzt wird, ganz im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Auswaschung des Methylesters. Die Beladungsfähigkeit des Absorbens für den Äthylester bleibt dieselbe, ob man eine bestimmte Menge Tetra-

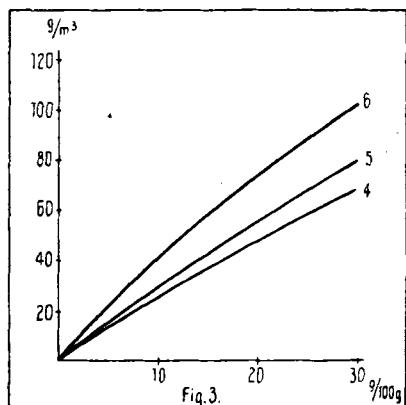


Fig. 3.

hydronaphthalin oder die gleiche Menge Cyclohexanol zusetzt; sie wird sogar bei geringen Konzentrationen des Zusatzstoffes für Cyclohexanol etwas günstiger als für Tetrahydronaphthalin. Dieses Beispiel zeigt, daß man

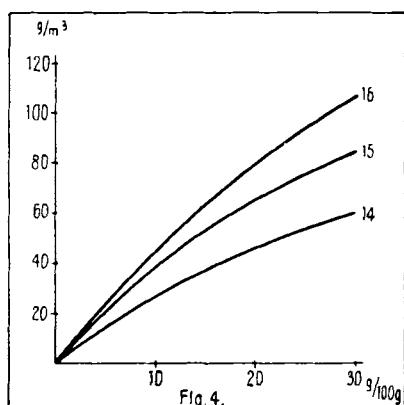


Fig. 4.

Resultate hinsichtlich der Beladungsfähigkeit, welche an einem Körper der Reihe gewonnen worden sind, nicht ohne weiteres auf Homologe übertragen kann. Es ist aber selbstverständlich, daß die Beladungsfähigkeit für den

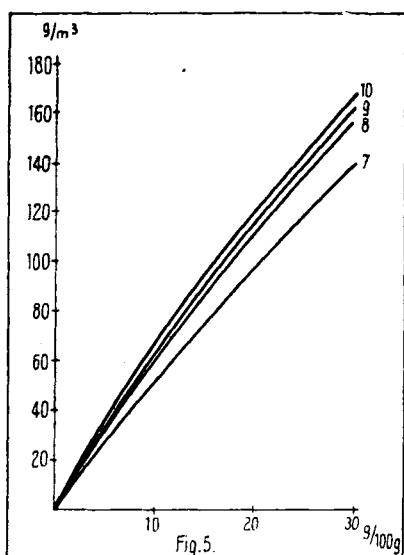


Fig. 5.

Äthylester bei gegebenem Adsorbens unter sonst gleichen Umständen größer sein muß als für den Methylester.

Die Tabellen 7–10 geben Systeme wieder, bei denen das Absorptiv Chloroform ist, während als Akzeptor das Tetrahydronaphthalin verwendet wird. Phenol ist dies-

mal gänzlich wirkungslos gegenüber dem Absorptiv, daher nicht Akzeptor, sondern Zusatzstoff. In allen vier Fällen, welche durch die Tabellen dargestellt werden, erhalten wir negative Dampfdruckkurven, der Zusatz des Phenols hat demnach nur eine geringe Wirkung auf das System Tetrahydronaphthalin-Chloroform. Dies geht deutlich aus der Beladungskurve hervor.

Tabelle 19.

	7 a	8 a	9 a	10 a
10	49,8	60	60,2	68,2
20	98	112	113,8	120
30	140	158,4	162	168

Die Kurven liegen diesmal eng aneinander, die Beladungsfähigkeit der einzelnen Mischungen ist nur wenig voneinander verschieden. Um einen größeren Ausschlag zu erhalten, haben wir die Zusammensetzung der Absorptionsmischung im Verhältnis 1:8 variiert, während bei den vorhergehenden Systemen bloß eine Variation im Verhältnis 1:4 vorgenommen wurde. Man kann nun aus dem Kurvenbild leicht entnehmen, daß auch eine so starke Veränderung des Zusatzverhältnisses nur einen geringen Einfluß ausübt, während bei den vorhergehenden Systemen schon weit kleinere Veränderungen relativ starke Wirkungen geäußert haben. Der Vergleich der Figuren 1–4 mit Figur 5 läßt dies deutlich erkennen. Dieses Beispiel zeigt daher ein System, welches gegen einen bestimmten Zusatzstoff weitgehend unempfindlich ist.

Die angeführten Beispiele erlauben nun eine kurze Zusammenfassung der Darlegungen. Wenn es sich darum handelt, bei einem Verfahren der chemischen Waschung das verwendete System, bzw. den Akzeptor, gegen eine unerwünschte Veränderung zu schützen, muß der absorptionshindernde Einfluß des als Protektor gewählten Stoffes genau geprüft werden. Es ist nicht gleichgültig, welchen Stoff man als Protektor heranzieht, denn die Wirkungen der einzelnen Zusatzstoffe, die dem Absorptiv gegenüber neutral sind, können in bezug auf den Akzeptor recht verschieden sein. Sie können die Absorptionsfähigkeit des Akzeptors gänzlich unbeeinflußt lassen, sie können sie aber auch mehr oder weniger beeinträchtigen. Unter sonst gleichen Bedingungen wird man einen solchen Zusatzstoff wählen, der eine möglichst hohe Beladung gestattet und einen möglichst geringen Einfluß auf das System ausübt, welches dem chemischen Waschverfahren zugrunde liegt.

[A. 98.]

Über die Schmelzpunktsbestimmung bei Kakaobutter.

Bemerkung zu der Abhandlung von H. Fincke¹⁾

von TH. SABALITSCHKA, Berlin.

(Eingeg. 2./7. 1925.)

Zur Mitteilung von H. Fincke über die Schmelzpunktsbestimmung von Kakaobutter sei berichtet, daß die Zweckmäßigkeit der von Welmanns²⁾ angegebenen Schmelzpunktsbestimmung, nach welcher der Schmelzpunkt ohne vorheriges Schmelzen des Fettes ermittelt wird, auch in den pharmazeutischen Laboratorien neuerdings mehr und mehr erkannt wird, nachdem dort der bereits im Jahre 1901 von Welmanns gemachte Vorschlag scheinbar bisher wenig Beachtung gefunden hatte; bei der Neuauflage des D. A. B. im Jahre 1910 wurde er wenigstens nicht berücksichtigt. Erst H. Bohrisch³⁾ wies dann 1914 darauf hin, daß das vom Arzneibuch vor-

¹⁾ Z. ang. Ch. 38, 572 [1925].

²⁾ Pharm. Zt. 45, 959 [1900].

³⁾ Pharm. Zentralh. 55, 194 [1914].

geschriebene Liegenlassen der mit dem geschmolzenen Fett beschickten Capillare auf Eis während zwei Stunden oder bei 10° während 24 Stunden nicht genügt zur vollkommenen Wiedererstarrung des Fettes und zur Erlangung des richtigen Schmelzpunktes, sondern daß das Fett vier Tage bei 10° sich selbst überlassen werden müsse; nach J. Herzog⁴⁾ ist das Fett auch in vier Tagen noch keineswegs immer erstarrt, nach Welmans⁵⁾ kann das acht Tage, nach H. Fincke sogar mehrere Wochen dauern. Bei ungenügendem Wiedererstarren des Fettes findet man einen zu niedrigen Schmelzpunkt; das war scheinbar die Ursache der vom Arzneibuch für die untere Grenze des Schmelzpunktes gemachten Angabe; darnach soll der Schmelzpunkt 30—34° betragen, während H. Fincke bei seinen zahlreichen Untersuchungen stets einen Schmelzpunkt zwischen 32—34° fand. Dabei ist nicht zu übersehen, daß er mit der unten offenen Capillare arbeitete, mit welcher nach J. Herzog⁶⁾ um 0,5—1,0° niedrigere Schmelzpunkte gefunden werden, als beim Arbeiten mit dem vom Arzneibuch vorgeschriebenen unten geschlossenen Röhrchen.

Gerade in den pharmazeutischen Laboratorien ist ein so langes Erstarren des geschmolzenen Kakaofettes, wie es zur richtigen Ermittlung des Schmelzpunktes nötig wäre, recht schlecht durchführbar; so mußte man auch hier zu der Methode von Welmans übergehen. Dies tat J. Herzog⁷⁾, der 1917 die Bestimmung des Schmelzpunktes mit ungeschmolzenem Fett empfahl und für eine Anzahl pharmazeutisch angewandter Fette die Brauchbarkeit dieses Verfahrens nachwies. Auch König⁸⁾ schreibt: „Es empfiehlt sich, bei der Untersuchung von Kakaobutter in Blöcken das Fett in fester Form mit der Capillare auszustechen. Extrahiertes Fett saugt man in eine beiderseits offene Capillare und läßt es dann mindestens acht Tage lang im dunklen Eisschrank erstarren.“

Die Angaben dieser Autoren fand ich bei eigenen Beobachtungen in jeder Weise bestätigt. Finckes Vorschlag erfährt nicht nur vom Verfasser, sondern auch von verschiedenen anderen mit der Untersuchung von Arzneimitteln sich befassenden Persönlichkeiten volle Zustimmung. Auf diese erfreuliche Einigkeit zwischen der Ansicht des Lieferanten des Kakaofettes und des pharmazeutischen Abnehmers hinzuweisen, war der Zweck dieser Bemerkung. Es ist wohl anzunehmen, daß bei der Neubearbeitung des Arzneibuches die Methode von Welmans, Herzog und Fincke Berücksichtigung findet.

[A. 105.]

Neue Apparate.

Extraktionsapparate mit Glasfilterplatten.

Vortrag gehalten vor der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg am 2. 9. 1925.

von Paul H. Prausnitz.

Aus dem Laboratorium des Jenaer Glaswerks Schott u. Gen.
(Eingeg. 3.9. 1925.)

Vor zwei Jahren führte ich auf der Versammlung des Vereins deutscher Chemiker in Jena einen neuen Soxhlet-Apparat vor, bei dem statt der einzusetzenden Papierhülse eine

⁴⁾ Apotheker-Zt. 32, 190 [1917]; Ber. Pharmaz. Ges. 31, 377 [1921].

⁵⁾ l. c.

⁶⁾ Apotheker-Zt. 32, 190 [1917].

⁷⁾ Apotheker-Zt. 32, 189 [1917].

⁸⁾ König: Untersuchung von Nahrungs-, Genußmitteln und Gebrauchsgeg. Berlin, Bd. III, Teil 3 [1918], S. 275.

Filterplatte aus gesintertem Glase unmittelbar eingeschmolzen war. Auch wurden damals Glasröhren, die unten durch Verschmelzen mit einer Glasfilterplatte abgeschlossen waren, und die an Stelle der Papierhülsen in einem beliebigen Extraktionsapparat lose eingesetzt werden können, gezeigt¹⁾.

Besonders die letzte Anordnung, der sogenannte „Einsatziegel“, ist in beträchtlichem Umfange eingeführt worden.

Eine große Anzahl von Chemikern aus der Praxis und Wissenschaft hat das Jenaer Glaswerk Schott u. Genossen durch wertvolle Anregungen bei der Ausarbeitung dieses Arbeitsgebietes unterstützt, und ich möchte bei dieser Gelegenheit allen Herren, die dies getan haben, von der Firma aus und auch persönlich den herzlichsten Dank aussprechen. Eine Anzahl neuer Formen von Extraktionsgeräten sind wenigstens so weit durchkonstruiert, daß man sie hier vorführen kann, um die Fachgenossen zu bitten, sich mit der Erprobung der betreffenden Typen selbst zu befassen.

Allerdings diesen Apparaten sind zwei Vorzüge gemeinsam, die sich aus der ausschließlichen Verwendung von Glas ergeben: die Durchsichtigkeit und die Unangreifbarkeit durch chemische Reagenzien. — Der ganze Extraktionsvorgang kann mit dem Auge verfolgt werden, während dies natürlich unmöglich ist bei Papierhülsen oder bei Hülsen aus keramischem Material (Porzellan, Alundum). — Bei jeder sich bietenden Gelegenheit liegt es mir aber auch daran, auf den anderen Vorteil, den der chemischen Unangreifbarkeit, hinzuweisen. Das Prinzip der Extraktion nach Soxhlet ist nur deshalb bisher auf fett- und harzartige Körper u. dgl. beschränkt gewesen, weil der Anorganiker gewöhnt war anzunehmen, es gäbe für seine Zwecke keine entsprechend geeignete Apparatur. Die Einsatzhülsen aus Porzellan und Alundum scheinen sich jedenfalls nicht sonderlich eingebürgert zu haben. Aber der außerordentliche Vorteil einer wirklich zuverlässigen quantitativen Extraktion mit verdünnter Salzsäure, konzentrierter Salpetersäure, flüssiger schwefliger Säure in völlig durchsichtigen Laboratoriumsapparaten ist noch nicht genügend beachtet worden.

Ich möchte hierzu ein praktisches Beispiel aus eigener Erfahrung berichten. Seit vielen Jahren machen Schott u. Genossen den Stia-Elektrizitätszähler für Gleichstrom unter Verwendung von Kohle-Kathoden. Es handelt sich hierbei um einen elektrochemischen Zähler, in dem der Strom eine K_2HgJ_4 -Lösung zersetzt, wobei das Quecksilber an der Kohle-Kathode ausgeschieden wird und in ein kalibriertes Meßrohr fällt. (Beiläufig mag erwähnt werden, daß diese Zähler auch seit einiger Zeit mit Diaphragmen aus gesintertem Glaspulver hergestellt werden.) Wenn nun die Kohle auch nur Spuren von Eisen enthält, so hat sich gezeigt, daß das Quecksilber sich nicht rein und sauber ausscheidet. Äußerlich sieht man einer schlechten Kohle meist nichts an. Die Reinigung der Kohlen durch Kochen in Bechergläsern mit forensischer Salzsäure hinterließ stets eine schwankende Anzahl schlechter Kohlen, die erst im fertig zusammengesetzten kostspieligen Zähler ihre Mängel aufwiesen. — Seit Erprobung des neuen Soxhlets mit Glasfilterplatte werden diese Kohlen alle in einem solchen Apparat extrahiert, und seitdem haben wir nicht einen einzigen schlechten Zähler zu beklagen gehabt, während ein- und dasselbe Glasapparat ein Jahr und noch länger ohne Störung in täglichem Gebrauch ist.

Ich glaube deshalb die Anorganiker und Mineralogen ebenso sehr auf diese Geräte hinzuweisen zu dürfen, wie selbstverständlich die Organiker, Nahrungsmittelchemiker, Pharmazeuten und Pharmakologen.

Die einfachste Form des Extraktionsapparates ist stets der Einsatz- oder Einhängetiegel. Er läßt sich nun mit zwei grundsätzlich verschiedenen Typen von Extraktionsapparaten kombinieren, mit Apparaten für kontinuierlichen Durchfluß des Lösungsmittels und mit solchen, die irgendwie das Soxhlet'sche Heberprinzip aufweisen. Von vielen Stellen werden neuerdings, insbesondere wegen der Billigkeit der Herstellung und der Bruchsicherheit, die Anordnungen für kontinuierlichen Durchfluß bevorzugt. Gerade die Beobachtung des Extraktionsverlaufs in den durchsichtigen Glas-Extraktoren läßt mich aber aussprechen, daß diese nur bei kleinen Plattendurchmessern des porösen Trägers empfehlenswert sind. Handelt es sich wie so oft um ein schlecht benetzbares Extraktionsgut, so tropft ja

¹⁾ Z. ang. Ch. 37, 50 [1924].