

Setzt man nach L und für Fettsäuren: $a = 1,4688$; $b = -0,000125$, so bekommt man [s. (11)] für R_p (hier Molrefraktion der Laurinsäure) 95,92, während sich aus der L und schen Gleichung direkt 96,36 berechnet.

Bei Vorhandensein von ungesättigten Bindungen kann man wieder die neue Restsäure bzw. Restglycerid r' einführen und hat dann ähnlich (12):

$$n_D - 1 = \frac{R_s}{v_s} [1 + (p' - q')N], \quad (13)$$

und es gilt, ebenso wie bei dem spezifischen Gewicht:

$$\begin{aligned} p' &= p(1 + \xi J + \dots), \\ q' &= q(1 + \eta J + \dots). \end{aligned}$$

Führt man dies in (13) ein und setzt $(\xi - \eta)N$ gleich einer neuen Konstante c , so hat man die L und sche Gleichung:

$$n_D = a + bN + cJ.$$

Zusammenfassung: Die L und schen Beziehungsgleichungen zwischen den Fettkonstanten werden auf Grund der bekannten Gesetze der Additivität der Atomvolumina und der Atomrefraktionen theoretisch abgeleitet. [A. 75.]

Über die Refraktion bromierter Fette.

Von ALFRED SCHWICKER und GÉZA SCHAY.

Königl. ungar. chemisches Landesinstitut, Budapest.

(Eingeg. 1. April 1926.)

Es wurde die Bemerkung gemacht, daß Fette bei der Bromaufnahme, wie sie bei den verschiedenen Jodbromzahlbestimmungsverfahren erfolgt, eine beträchtliche Steigerung des Lichtbrechungsvermögens aufweisen. Um die hier obwaltenden Verhältnisse näher kennenzulernen, wurden an einer Reihe reiner Handelsfette und Öle die Jodbromzahlen nach dem Winklerschen Verfahren „ohne Kaliumjodid“¹⁾ bestimmt. Nach der Ausführung der Bestimmung wurde die obere wässrige Lösung abgegossen, die Tetrachlorkohlenstofflösung einige Male nach jedesmaligem längeren Klärenlassen mit destilliertem Wasser ausgewaschen, schließlich kräftig zentrifugiert, sodann die möglichst klare Lösung abpipettiert und auf dem Wasserbade bis zum völligen Vertreiben des Tetrachlorkohlenstoffs erhitzt. Das Lichtbrechungsvermögen des zurückbleibenden bromierten Fettes wurde bei 40° mit dem Abbe'schen Refraktometer bestimmt. Das Zeiss-Butterrefraktometer ist nicht zu gebrauchen, da die meisten der fraglichen Refraktionswerte außerhalb seiner Skala fallen. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in untenstehender Tabelle zusammengefaßt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus gut übereinstimmenden Doppelbestimmungen.

¹⁾ Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 43, 201 [1922].

1. Die Versuchsergebnisse können zunächst zu einer Prüfung der einen L und schen Beziehungsgleichung²⁾ herangezogen werden. Die entsprechende Gleichung lautet:

$$n = 1,4688 - 0,00008 N + 0,00010 J \quad (I)$$

Hier bedeutet n das Lichtbrechungsvermögen des ursprünglichen Fettes für die D-Linie bei 40°, N die Verseifungszahl, J die Jodzahl. Die hieraus berechneten Refraktionswerte sind in der Tabelle unter „berechnet I“ zusammengestellt.

In der vorangehenden Untersuchung³⁾ wurde gezeigt, daß die L und sche Gleichung etwas genauer durch eine andere zu ersetzen wäre, in der N auch als Faktor des Gliedes mit J auftritt. Statt der Jodzahl führen wir im Hinblick auf die folgenden Ausführungen die Bromzahl B ein. Die fragliche Gleichung lautet dann:

$$n = 1,4688 - 0,00008 N (1 - 0,0106 B) \quad (II)$$

Die so berechneten Werte finden sich in der Tabelle unter „berechnet II“. Man sieht aus der Tabelle, daß die Gleichungen I und II so ziemlich gleichwertig sind. Es zeigt sich aber, wie dies übrigens auch L und schon gefunden hat, daß der Faktor von J bzw. B mit der Jodzahl etwas ansteigt: die mit dem Mittelwert berechneten Refraktionswerte sind bei Nr. 1 zu hoch, von Nr. 10 an aber zu niedrig. Die oben erwähnte Untersuchung wies schon darauf hin, daß die Theorie für diesen Fall die Einführung eines neuen, in J quadratischen Gliedes vorsieht, was aber für praktische Zwecke die Formel viel zu sehr komplizieren würde.

2. Für die Refraktion der bromierten Fette n' , kann man die gefundenen Werte ziemlich befriedigend durch eine empirisch gefundene Näherungsgleichung darstellen. Sie lautet:

$$n' = 1,4816 - 0,00013 N + 0,000667 B \quad (III)$$

Die so berechneten Werte sind in der vorletzten Spalte der Tabelle zu finden.

Man kann aber auch, wie dies in der vorhin angeführten Untersuchung für die L und sche Beziehungsgleichung schon geschehen ist, für die bromierten Fette eine theoretische Refraktionsformel ableiten. Bei der Ableitung sei auf die dortigen Ausführungen verwiesen. In Analogie zur dortigen Gleichung (11) wird man für die bromierten Fette schreiben können:

$$n' - 1 = \frac{R_s}{v_s} \cdot \frac{1 + \frac{R_r s - R_s r'}{56110 R_s} N'}{1 + \frac{v_r s - v_s r'}{56110 v_s} N'}, \quad (1)$$

wobei die gestrichenen Größen sich auf das bromierte Fett beziehen. Nun wird man auch hier R_r , r' und v_r nach

²⁾ Ebenda, 44, 13 [1922].

³⁾ Z. ang. Ch. 39, 729 [1926].

Nr.	Fettart	Jodzahl	Bromzahl	Verseifungszahl	Refraktion bei 40° des ursprünglichen Fettes, n			Refraktion bei 40° des bromierten Fettes, n'		
		J	B	N	gefunden	berechnet I	berechnet II	gefunden	berechnet III	berechnet IV
1	Cocosfett	8,3	5,25	255	1,4486	1,4492	1,4495	1,4519	1,4520	1,4539
2	Butterfett	28,3	17,8	230	1,4535	1,4530	1,4539	1,4651	1,4636	1,4669
3	Rindstalg	34,4	21,6	197	1,4563	1,4564	1,4566	1,4702	1,4704	1,4701
4	Kakaotalg	35,5	22,3	198	1,4572	1,4565	1,4568	1,4711	1,4707	1,4707
5	Schweinefett . .	55,9	35,1	197	1,4586	1,4586	1,4589	1,4798	1,4794	1,4803
6	Olivöl	86,7	54,5	190	1,4619	1,4623	1,4618	1,4938	1,4931	1,4936
7	Erdnußöl	100,5	63,2	193	1,4641	1,4635	1,4647	1,4998	1,4987	1,5001
8	Rüböl	102,0	64,2	175	1,4647	1,4650	1,4644	1,5000	1,5016	1,4978
9	Mandelöl	104,3	65,7	191	1,4639	1,4639	1,4641	1,5002	1,5006	1,5006
10	Sojabohnenöl . .	130,5	82,1	192	1,4678	1,4666	1,4668	1,5130	1,5115	1,5132
11	Sonnenblumenöl	134,8	84,8	191	1,4682	1,4670	1,4673	1,5140	1,5134	1,5148
12	Hanföl	157,7	99,2	192	1,4712	1,4692	1,4696	1,5230	1,5229	1,5250
13	Leinöl	174,8	107,5	192	1,4729	1,4710	1,4709	1,5302	1,5283	1,5304

steigenden Potenzen von B aus den entsprechenden nicht-bromierten gesättigten Größen entwickeln können, z. B.:

$$r' = r(1 + \xi B + \eta B^2 + \dots) \text{ etc.} \quad (2)$$

Andererseits besteht zwischen der Verseifungszahl des bromierten und des ursprünglichen Fettes die Beziehung:

$$N' = N \cdot \frac{1}{1 + \frac{B}{100}} \quad (3)$$

Indem man diese Beziehungen in (1) einführt, sodann alle Glieder, die in N und B von höherer als erster Ordnung sind, vernachlässigt, bekommt man nach entsprechender Zusammenfassung der Konstanten:

$$n' = a + bN \left(\frac{1}{1 + \frac{B}{100}} + cB \right) \quad (4)$$

Hierin sind a und b mit den entsprechenden L und d -schen Faktoren identisch, c wurde aus den Beobachtungen abgeleitet. Die Zahlenwerte eingeführt, lautet die Gleichung:

$$n' = 1,4688 - 0,00008 N \left(\frac{1}{1 + \frac{B}{100}} - 0,0418 B \right) \quad (IV)$$

Die Übereinstimmung der so berechneten Werte (letzte Spalte der Tabelle) mit den gefundenen ist sehr befriedigend, wenn man bedenkt, daß das Abbrechen der Reihenentwicklungen nach dem Glied erster Ordnung bei den bromierten Fetten viel bedenklicher erscheint, als dies bei den ursprünglichen Fetten der Fall war, da ja die Differenzen zwischen r und r' hier viel größer sind; andererseits wurde auch für die Molrefraktion der einfachere, weniger genaue Ausdruck $\frac{(n-1)M}{d}$ benützt.

Schließlich sei erwähnt, daß einige Versuche auch mit dem von P. Becker angegebenen Bromierungsverfahren⁴⁾ angestellt, aber nicht weiter fortgeführt wurden, da durchwegs zu hohe Bromzahlen sich ergaben. Soweit aber diese orientierenden Versuche zeigten, ist auch hier der Zusammenhang zwischen Bromzahl und Refraktion derselbe.

Zusammenfassung: Die Refraktion einiger nach dem Winklerschen Jodbromzahlbestimmungsverfahren bromierter Fette wurde bestimmt. Für den Zusammenhang zwischen dem Lichtbrechungsvermögen der bromierten, und Verseifungs- und Bromzahl der ursprünglichen Fette wird eine sich gut bestätigende Beziehungsgleichung abgeleitet. [A. 76.]

Die Bestimmung von Schwefeltrioxyd in Röstgasen.

(Zu dem Vorschlag von Dr. H. Gille, Naumburg.)

Von Dr.-Ing. ERWIN SCHMIDT, Mannheim-Waldhof.

(Eingeg. 1. April 1926.)

Auf S. 401 dieser Zeitschrift machte jüngst Dr. Gille einen Vorschlag zur Bestimmung von Schwefeltrioxyd in feuchten Röstgasen. Nach diesem Vorschlag soll das aus dem Wäscher kommende Röstgas von seinem Trioxydgehalt durch Filtration in einer 10 cm langen Watteschicht befreit und darauf das Trioxyd durch Herausspülen mit Wasser und alkalimetrische Titration bestimmt werden.

Im folgenden sollen einige Bedenken gegen diese Bestimmungsmethode dargelegt und begründet werden. Es ist bedauerlich, daß Gille nicht einige Analysenzahlen mitgeteilt hat, besonders über den Schwefeltrioxydgehalt der von ihm untersuchten Röstgase vor und hinter dem Wäscher. Prinzipiell stimme ich mit Gille darin nicht überein, daß die Röst-

gase das Trioxyd vor dem Wäscher als „trockenen Nebel“ enthalten im Sinne der Remyschen Versuche¹⁾. Infolge der Luftfeuchtigkeit und Feuchtigkeit des Kiesel sind auch die Röstgase feucht. Dies mag eine kleine Übersichtsrechnung erläutern. Es möge ein Feinkies mit 38% abbrennbarem Schwefel abgeröstet werden. 32 g Schwefel geben rund 25 l Schwefeldioxydgas, 380 g Schwefel = 1 kg Kies, geben dann 297 l Schwefeldioxyd; besitzt das Röstgas nun 7–8 Vol.-% Schwefeldioxyd, so sind 297 l in rund 4 cbm Röstgas enthalten. Berücksichtigt man noch die durch die Reaktion entstehende Volumverminderung (hier etwa 3%), so kommt man zu dem Ergebnis, daß für das Abrösten von 1 kg Kies rund 4,1 cbm Luft nötig sind. Nun enthält die Luft im Mittel etwa 8 g Wasser pro Kubikmeter; natürlich ist diese Zahl veränderlich mit der geographischen Lage, Jahreszeit und Witterung. In der für die Abröstung von 1 kg Kies nötigen Luftmenge sind demnach rund 33 g Wasser enthalten; der Kies selbst enthält noch eine gewisse Feuchtigkeit, die für Feinkies mit 0,5% = 5 g Wasser/kg Kies eingesetzt werden möge. Es werden sich also rund 38 g Wasser in 4 cbm oder 9,5 g Wasser in 1 cbm Röstgas vorfinden. Nun enthält ein Röstgas von 7–8 Vol.-% Schwefeldioxyd etwa 0,4 Vol.-% Schwefeltrioxyd oder auf den Schwefelgehalt des Gases bezogen etwa fünf relative Prozent Schwefeltrioxyd. Ein Kubikmeter Röstgas enthält mithin etwa 4 l Schwefeltrioxyd = etwa 14 g Schwefeltrioxyd. Es befinden sich also 9,5 g Wasser neben 14 g Schwefeltrioxyd im Röstgas, die sich beim Abkühlen natürlich sofort zu einer 73%igen Schwefelsäure vereinigen. Man ist daher nicht berechtigt, von „trockenen Schwefeltrioxydnebeln“ im Röstgas zu sprechen.

Daß übrigens obige Zahlen nicht nur Theorie sind, mag durch folgende Betriebsanalysen gezeigt werden. Es wurde, um die Wirksamkeit einer Staubkammer zu kontrollieren, aus der Röstgasleitung vor und hinter der Staubkammer ein kleiner Teilgasstrom durch eine Glasfilterplatte (53 G 3/5–7, Schott & Gen., Jena) abgesaugt. Dabei ergab sich, daß sich auf dem Filter erhebliche Mengen Schwefelsäure in Tropfenform abgeschieden hatten. Die im Mittel gefundene Konzentration der Schwefelsäure zeigt folgende Tabelle:

	Konzentr. der H_2SO_4	Menge H_2SO_4 bezog. auf SO_3 -Gehalt des Röstgases
vor der Staubkammer	56 %	ca 15 %
nach „	49 %	„ 9 %

Die Konzentration der Schwefelsäure zeigt also deutlich, daß das Röstgas erhebliche Mengen Wasserdampf enthält, also „feucht“ ist. Werden die Gase nur gekühlt, aber nicht wie in dem von Gille erwähnten Falle gewaschen, so sammelt sich in dem Wasserabschluß der Kühler und in den Sammelrohrleitungen eine Schwefelsäure an, die je nach der Arbeitsweise, der Witterung und der Entnahmestelle eine Konzentration von 20–70% H_2SO_4 besitzt. Interessant ist auch die zweite Rubrik obiger Tabelle, nach welcher der Teil der Schwefelsäure, der in so großer Tröpfchenform vorhanden ist, daß er durch das Filter zurückgehalten wird, sich teilweise zugleich mit dem Staub absetzt, was ohne weiteres verständlich ist. Da die verwendete Frittenfilterplatte schätzungsweise eine Porenweite von 10–20 μ besitzt entsprechend mitteldichtem Filtrierpapier, so besaß also der kleinere Teil des Schwefeltrioxyds eine Teilchengröße über 20 μ , der Hauptteil eine solche unter 10–20 μ . Wie die Tabelle weiter zeigt, ist die Schwefelsäure hinter der Staubkammer verdünnter als vor der Kammer, was mit der größeren Annäherung an die Kühler mit ihrem Wasser, bzw. verdünntem Säureabschluß zusammenhängen mag.

Nach Gilles Ausführungen soll nun ein auffallender Unterschied zwischen der Absorbierbarkeit des Schwefeltrioxydnebeln vor und hinter dem Wäscher bestehen derart, daß die Nebel vor dem Wäscher gut in Kalilauge absorbierbar seien, hinter dem Wäscher aber sehr schlecht. Daß nun dieser Unterschied in der Absorbierbarkeit der Nebel nicht gemäß den Remyschen Versuchen in dem Unterschied zwischen trockenen und feuchten Schwefeltrioxydnebeln beruhen kann, wurde oben gezeigt, da ja beide Nebel feucht sind. Wie obige

⁴⁾ Z. ang. Ch. 36, 539 [1923].

¹⁾ Z. ang. Ch. 39, 147 [1926].