

schen Gummiindustrie nicht die Beachtung, die er als neuer Kunststoff mit neuen Anwendungsmöglichkeiten verdient hätte. Erst die Abschneidung der Kautschukzufuhr während des Krieges ermöglichte eine betriebsmäßige Herstellung in größerem Umfang, die nach dem Krieg leider wieder eingestellt werden mußte, angesichts der inzwischen auf einen Bruchteil des Vorkriegswerts gesunkenen Kautschukpreise und angesichts des mangelnden Interesses der deutschen Gummiindustrie, die mit ihren durch die Zeitverhältnisse bedingten täglichen Sorgen beschäftigt war und für entfernter liegende Probleme die Aufwendung von Zeit und Kosten scheute.

Die Schwierigkeiten bei der Vulkanisation der künstlich hergestellten Kautschuke hatten Fritz Hofmann dazu gebracht, im Verein mit seinem gummitecnischen Mitarbeiter, Dr. Kurt Gottlob, nach Katalysatoren zu suchen, um die Vulkanisation des Kunstgummis überhaupt erst zu ermöglichen. Solche Vulkanisationskatalysatoren fanden sich bald in den organischen Basen, und schnell war erkannt, daß dieselben Produkte auch als Beschleuniger der Vulkanisation von Naturgummi von technischer Bedeutung waren, der an sich ja ein gewisses Quantum derartiger durch bakterielle Zersetzung von Eiweiß und Eiweißabbauprodukten entstehender Basen enthält. Abgesehen von diesen Basen selber erwiesen sich auch ihre Abkömmlinge als wirksam, von denen die Schwefelkohlenstoffadditionsprodukte, die Dithiocarbaminsäuren und ihre Salze, eine besondere Bedeutung erlangten. Von diesen Dithiocarbamaten ist es nur ein Schritt zu den Thiurandisulfiden, ihren Oxydationsprodukten und den übrigen Dithiobeschleunigern, die inzwischen bekannt geworden sind. Der Weiterbau in der Reihe der von Hofmann und Gottlob ebenfalls als Beschleuniger erkannten Aldehydammoniake (Hexamethylen-tetramin, Acetaldehydammoniak) führte zu den hauptsächlich in Nordamerika in Aufnahme gekommenen Äthylidenanilinen. Der Gesamtverbrauch an Beschleunigern wird heute auf einige Millionen Kilogramm geschätzt, ihre Anwendung hat eine große Weltindustrie revolutioniert und auf völlig neue Basis gestellt. Leider haben weder die geistigen Schöpfer dieser Pioniererfindung noch die Elberfelder Farbenfabriken, die diese Arbeiten ermöglicht haben, einen entsprechenden Nutzen daraus ziehen können. Die Patente in Nordamerika, das ja etwa vier Fünftel der Weltgummierzeugung verarbeitet, wurden während des Krieges als feindliches Eigentum eingezogen und verkauft und in anderen Ländern wurden die Patentrechte durch Zwangslizenzen usw. durchlöchert und dadurch zum großen Teil ihres Wertes beraubt.

Nach dem Krieg tauchten in Nordamerika Prioritätsreklamationen bezüglich der Anwendung von Vulkanisationsbeschleunigern auf. Es ist durch zwei namhafte amerikanische Gummichemiker glaubhaft gemacht worden, daß sie in der Tat unter Geheimhaltung vor der Einreichung der Bayer-Patente mit einigen organischen Basen als Vulkanisationsbeschleuniger experimentiert und Anilin bzw. Thiocarbanilid in größerem Umfang als Vulkanisationsbeschleuniger bereits gebraucht haben. Das tut aber natürlich der völligen Selbständigkeit der Erfindung von Hofmann und Gottlob keinen Eintrag, und diese beiden Erfinder sowie die Elberfelder Farbenfabriken können zum mindesten für sich in Anspruch nehmen, durch ihre Arbeiten auf diesem Gebiet die deutsche Gummiindustrie davor bewahrt zu haben, von der amerikanischen Konkurrenz überflügelt oder gar an die Wand gedrückt zu werden.

Nachdem sich Fritz Hofmann noch während des Krieges mit speziellen kriegsschemischen Arbeiten befaßt hatte, folgte er zum 1. Oktober 1918 einem ehrenvollen Ruf des Kuratoriums der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft als Leiter des geplanten neuen Kohlenforschungsinstituts in Breslau, das hauptsächlich mit den Mitteln der Friedländer-Fuld-Stiftung errichtet werden sollte. Mit dieser Berufung war die Verleihung des Professorstitels an Fritz Hofmann verbunden. Leider hat sich seine Hoffnung, nun mit großen Mitteln an neuen Problemen arbeiten zu können, nicht erfüllt. Die Errichtung des Instituts wurde durch die Not der Zeit verzögert, und die zur Verfügung stehenden Summen schwanden mit der Inflation immer mehr dahin. Das heutige Kohlenforschungsinstitut in Breslau ist aus diesen Gründen nur ein schwacher Abglanz dessen, was ursprünglich geplant war, und daß darunter auch die Arbeit zu kurz kommen mußte, ist ganz selbstverständlich. Was Fritz Hofmann trotz dieser Schwierigkeiten zustande brachte, ist in den „Mitteilungen aus dem schlesischen Kohlenforschungsinstitut“ in Buchform der Öffentlichkeit übergeben, so daß ich an dieser Stelle nicht mehr darauf einzugehen brauche.

Ein Wort sei noch dem Menschen Fritz Hofmann gewidmet. Alle, die ihm näherstehen, kennen ihn als eine liebenswürdige und charaktervolle Persönlichkeit, immer geneigt, die Dinge von ihrer besten Seite zu sehen und über unangenehme Situationen mit einem Scherzwort hinwegzukommen. Ihm zur Seite steht eine frohsinnige Lebensgefährtin, die sorgsame Mutter zweier Kinder und eine in allen Lebenslagen erprobte Weggenossin für ihren Gatten. Ich bin überzeugt, dem Wunsche aller seiner Freunde Ausdruck zu geben, wenn ich die Hoffnung ausspreche, daß die von diesem Familienleben ausgehende Harmonie unserem Jubilar noch recht lange die innere Voraussetzung für eine geistreiche chemische Arbeit schaffen möge.

## Kritische Betrachtungen über Vorschriften zur Untersuchung ätherischer Öle und Riechstoffe.

Von Dr. WALTHER TREFF, Riesa-Gröba.

Wissenschaftliches Laboratorium von Heine & Co., A.-G.,  
Leipzig und Gröba.

(Eingeg. 30. Juni 1926.)

Der Wert, welchen man bei Qualitätsprüfung ätherischer Öle und Riechstoffe auf Feststellung ihres physikalischen und chemischen Verhaltens zu legen pflegt, nimmt beständig an Umfang zu. So begrüßenswert diese Entwicklung vom Standpunkt des Chemikers aus ist, zeitigt sie doch die unangenehme Begleiterscheinung, daß es auch bei größter Sorgfalt nicht ausnahmslos gelingt, minderwertige Waren als solche zuverlässig zu erkennen. Die geruchliche Beurteilung des erfahrenen Fachmanns ist dazu außerdem nötig. Nicht alle Stellen, die sich mit der Urteilsbildung zu befassen haben, können über die erforderliche, ein weitgehendes Maß von Erfahrung voraussetzende Schulung des Geruchssinns verfügen. In solchem Falle wird um so mehr die Neigung obwalten, sich auf „Konstanten“ zu stützen, als dahingehende Feststellungen von jedem nachprüfbar sind, der die in Betracht kommende Untersuchungsweise überhaupt beherrscht. Eine Handelsware wird also die von autoritativer Seite gestellten Forderungen in physikalischer und chemischer Hinsicht unbedingt erfüllen müssen, wenn sie nicht verächtlich erscheinen soll. Dieser Umstand braucht nicht

immer erfreuliche Folgen für den Warenmarkt zu haben, wird doch auch manches Minderwertige, in diesem Sinne einwandfrei, zurechtgestutzt. Will man aber ungebührlicher Ausnutzung der Urteilsschwäche mancher Verbraucherkreise steuern, so ist, da eine Einflußnahme auf verbesserte Ausübung der Geruchskontrolle kaum möglich ist, der Weg nur im Ausbau der Untersuchungsweisen selbst zu suchen. Zu diesem Zweck erscheint es in erster Linie ersprießlich, die kritische Sonde an die zur Zeit eingeführten und allgemein in Gebrauch befindlichen analytischen Methoden selbst zu legen. Nur durch Beseitigung ihrer Unklarheiten und Mängel läßt sich erreichen, daß auch der weniger erfahrene Analytiker zuverlässige Werte ermittelt, und dadurch mancher Anlaß zu Differenzen im Handel mit ätherischen Ölen und Riechstoffen vermieden wird.

Einige Beispiele, die mir in letzter Zeit bei der praktischen Arbeit auffielen, mögen folgen, und zwar will ich zunächst physikalische Konstanten einiger Artikel besprechen. Grundsätzlich braucht ja die Beschaffenheit von Handelsprodukten — nur solche kommen in Betracht — nicht der des chemisch reinen Körpers zu entsprechen, aber immerhin sollten die Grenzen für Konstanten so gestellt sein, daß sie die des reinen Präparats mit einschließen. Andernfalls ergäbe sich unter Umständen der Zwang zur Verunreinigung eines Fabrikats, nur um zweifelhaften Forderungen nachzustreben.

Das spezifische Gewicht des Benzaldehyds wird im allgemeinen, auch von Gildemeister und Hoffmann in ihrem Werk „Die ätherischen Öle“, mit  $d_{15} = 1,050-1,055$  angegeben. Chlorfreier Benzaldehyd überschreitet die untere Grenze aber nur, soweit er benzoesäurehaltig ist. Man mag die obere Begrenzung gelten lassen in der Erwägung, daß die Forderung vollkommener Säurefreiheit an eine Ware mit derart oxydablen Eigenschaften nicht gestellt werden kann, muß dann aber, da die besten Qualitäten die untere Grenze gerade eben noch erreichen und, falls sie durch Rektifikation mit Wasserdampf hergestellt wurden, darunter bleiben, auch nach der anderen Richtung etwas nachgiebiger sein. Das deutsche Arzneibuch V trägt dem Rechnung, indem es  $d_{15} = 1,046$  im Mindestfalle fordert, geht aber damit zu weit. Ich halte  $d_{15} = 1,049$  für zweckmäßig.

Der Schmelzpunkt ist für Beurteilung der Reinheit des kristallisierten Menthols ein guter Anhalt. Das deutsche Arzneibuch V setzt ihn auf  $44^\circ$ . Reinste Spezialpräparate zeigen ihn in dieser Höhe, ich habe ihn aber noch nicht an kristallisierten Handelswaren, auch denen bester Beschaffenheit, beobachtet. Wenn der Apotheker auf realem Boden bleiben will, muß er sich also mit der Wirklichkeit abfinden und eine Ware übernehmen, welche der Forderung des Arzneibuches nicht nachkommt. Hier würde mit einer Herabsetzung des Schmelzpunktes auf  $42-44^\circ$  den Tatsachen besser Rechnung getragen.

Im Anschluß will ich Beobachtungen über den Schmelzpunkt eines für die Parfüme unentbehrlichen synthetischen Riechstoffs, des Xylolmoschus, mitteilen, die mir geeignet erscheinen, Schwierigkeiten beheben zu helfen, welche im Handel mit diesem Artikel auftreten. Meines Wissens ist die Fachliteratur noch nicht mit voller Deutlichkeit auf die Verhältnisse eingegangen. Für gute Handelsware wird der Schmelzpunkt  $112-113^\circ$  gefordert; schon Baur gibt ihn für reines Trinitrotertiärbutylxylol an. Bekanntlich schmelzen aber viele Qualitäten, welche geruchlich durchaus einwandfrei sein können, wesentlich niedriger. Veröffentlichungen über ähnliche Beobachtungen von anderer Seite liegen vor. So sagt Simons

im *Perfum. Record* 11, 368 [1920], daß sich die Qualität des künstlichen Moschus verschlechtert habe. Während vor dem Kriege Schmelzpunkte von  $109-113^\circ$  üblich gewesen wären, seien sie jetzt meist nicht höher als  $105^\circ$ . Weiter stellt Ellis im *Perfum. Record* 11, 396 [1920] die Behauptung auf, daß der von Baur angegebene Schmelzpunkt von  $110-113^\circ$  überhaupt nicht richtig sei. Er hat immer nur den Schmelzpunkt  $107-108^\circ$  gefunden auch an Präparaten, die häufig umkristallisiert und von erstklassigen Firmen bezogen waren. Vor einiger Zeit hatten wir nun Gelegenheit, Xylolmoschusmuster von sieben verschiedenen Erzeugern zu untersuchen und dadurch Beobachtungen zu machen, die einigermaßen Klarheit bringen. Die Muster zeigten, obwohl geruchlich und im Aussehen im allgemeinen einwandfrei, Verschiedenheiten im Schmelzpunkt. Zumeist sinterten sie stark bei etwa  $105^\circ$ , um erst bei  $112-113^\circ$  klar geschmolzen zu sein. Das vorherige Sintern trat erhöht auf, wenn man die Röhren in ein bereits vorerwärmtes Bad brachte. Auch ein scharfer Schmelzpunkt bei  $105-106^\circ$  ließ sich verschiedentlich beobachten, auffallend war aber, daß dasselbe Material sich bei Wiederholung der Bestimmung anders verhielt. Da Moschus wohl allgemein durch Kristallisation aus Sprit gereinigt wird, glaubten wir zunächst die Erscheinung auf Kristallalkohol oder Alkoholeinschlüsse zurückführen zu müssen. Das ist aber nicht der Fall. Nimmt man den Schmelzpunkt an einem wieder erstarrten Schmelzfluß nochmals, so schmilzt dieselbe Substanz in der Regel scharf bei  $112-113^\circ$ . Den nämlichen Schmelzpunkt haben wir außerdem ohne Ausnahme gefunden, wenn Proben der Ausgangsmuster vorher aus Benzin, Äther, Benzol und Toluol umkristallisiert wurden. In den Mutterlaugen ließ sich keine Spur eines niedrig schmelzenden Körpers nachweisen. Anders liegen die Beobachtungen beim Umkristallisieren aus Spiritus. Eine ganze Reihe von Versuchen lieferte nur den Schmelzpunkt  $112-113^\circ$ , eine weitere, kleinere aber wieder das mehr oder weniger deutliche Sintern bei  $105-106^\circ$  vor dem eigentlichen Schmelzen oder den scharfen Schmelzpunkt  $105-106^\circ$ . Mit dem bei  $113^\circ$  geschmolzen gewesenen Inhalt der Schmelzpunktröhren wurde nun die Bestimmung wiederholt mit der überraschenden Erscheinung, daß ein Teil der Röhren wohl scharf bei  $112$  bis  $113^\circ$  schmolz, ein anderer aber wesentlich niedriger, und zwar ebenso scharf bei  $105-106^\circ$ . An einigen Schmelzflüssen konnte der niedrige Schmelzpunkt nach dem Erstarren erneut gefunden werden, oft ging er aber auf  $112$  bis  $113^\circ$  hinauf. Ohne Zweifel haben wir also einen Xylolmoschus vom scharfen Schmelzpunkt  $105-106^\circ$  beobachtet, der aus Material von höherem Schmelzpunkt entstand. Die Substanz vom niederen Schmelzpunkt mit Zuverlässigkeit zu fassen, gelang uns nicht, wir blieben auf den Zufall angewiesen. Auch war es nicht möglich, die Substanz dauernd auf dem niederen Schmelzpunkt zu halten. Allem Anschein nach existiert also Xylolmoschus in zwei verschiedenen Kristallformen, einer stabileren vom Schmelzpunkt  $112-113^\circ$  und einer labilen vom Schmelzpunkt  $105-106^\circ$ . Beide Formen sind ineinander überführbar, die labile hat aber engere Existenzgrenzen. Die Umlagerung ist möglich im Schmelzfluß; er erstarrt in der Regel zu Kristallen der hochschmelzenden Modifikation, in Ausnahmefällen aber ebenso scharf schmelzenden der niederen. Auch durch Kristallisation aus Sprit ist unter gewissen, noch nicht genau gefaßten Bedingungen die Umformung möglich. Da offenbar die Impfung mit einem Stäubchen der stabilen Modifikation genügt, den Schmelzfluß oder die Lösung im Beginn der Kristallisation nach Bildung der Substanz vom Schmelzpunkt  $113^\circ$  zu beeinflussen, ist es schwieriger, die niedrig schmelzende

Form in reiner Gestalt zu fassen. Erscheinungen ähnlicher Art sind genügend bekannt, so die verschiedenen Schmelzpunkte des Tristearins, der Monochloressigsäure, der Acetochlorgalaktose und einiger Nitroverbindungen. Ein Mißtrauen gegen Xylolmoschusqualitäten, welche in den oben genannten Grenzen beider Modifikationen schmelzen, ist also unangebracht, sofern alle anderen Merkmale, wie Geruch und Farbe, einwandfrei sind.

Im deutschen Arzneibuch V wird für künstliches Senföl eine gewisse Löslichkeit in Weingeist verlangt, vermutlich im Andenken an die Zeiten, wo allein das natürliche Öl officinell war, und man einer Verfälschung mit fettem Öl nachspüren wollte. Nimmt man den Anspruch „in jedem Verhältnis löslich“ wortgemäß, so müßten auch schon geringe Mengen Weingeist im Öl klar löslich sein. Das sind sie aber nicht. Mit den ersten Tropfen Spiritus, bei Einhaltung der Temperatur von  $+20^{\circ}$ , tritt Lösung nicht ein, sondern erst nach Zugabe von etwa 0,3 Gewichtsteilen. Die Lösung bleibt dann mit weiteren Weingeistmengen selbstverständlich klar. Auf einem Nebenbestandteil des künstlichen Senföls beruht das Verhalten nicht, reines Präparat von konstantem Siedepunkt  $151^{\circ}$  benimmt sich nicht anders. Auch in der Annahme, daß das Arzneibuch diese untere Löslichkeitsgrenze nicht beachtet haben will, wäre es, zur Vermeidung von Mißverständnissen, ratsam, das zum Ausdruck zu bringen.

Die Siedepunktsbestimmung ist eins der unangenehmsten Kapitel im Buche der Analyse; ist ihr Ergebnis doch von allen möglichen äußeren Voraussetzungen, wie Größe des Destillationsgefäßes, Stellung des Thermometers und Beschaffenheit der Heizquelle abhängig. Auf unserem Gebiet kommt die mehr oder weniger große Empfindlichkeit vieler Riechstoffe gegen höhere Temperaturen hinzu. Auch allgemein, als bei Atmosphärendruck ohne Zersetzung siedend, bekannte Substanzen, können Überraschungen bereiten, wenn geringe Verunreinigungen vorhanden sind. Häufig pflegt man unter Zugabe einiger, auch von Gildemeister und Hoffmann empfohlener Siedesteinchen, d. h. Stücken poröser Tonscherben, zu destillieren, um das unangenehme Stoßen zu verhüten. Ich rate dringend von Verwendung dieses zum eisernen Bestand manches Laboratoriums gehörenden Hilfsmittels ab, da es alles andere als harmlos ist. Ein reines und tadellos siedendes Linalool wurde uns vor einiger Zeit beanstandet, nur weil der Kontrollanalytiker Siedesteinchen benutzt hatte, die bei der Destillation 30 % des Öles in Terpene überführten und ebensoviel verharzten. Angesichts der Kenntnisse, die wir über Kontaktvorgänge bei höheren Temperaturen haben, ist dieses Verhalten nicht verwunderlich. Mit umständlicher Reinigung der Steinchen, welche von problematischem Wert bleibt, braucht man sich nicht abzumühen, da in kleinen Stückchen zerbrochener Glascapillaren ein sauberer, tadellos arbeitender und von anderer Seite bereits empfohlener Ersatz besteht.

Auch eine bestimmte Destillationsgeschwindigkeit ist zur Ermittlung einwandfreier Siedepunktsbeobachtungen unerlässlich. Anhalt geben Gildemeister und Hoffmann in Band I der „Ätherischen Öle“ bei allgemeiner Erörterung über Siedeverhalten, indem sie fordern, daß 40 bis höchstens 60 Tropfen in der Minute ins Destillat übergehen sollen. Das ist eine stattliche Norm. Nur die Destillation des Cassiaöles beansprucht wesentlich höhere Destillationsgeschwindigkeit. Vielleicht haben genannte Autoren nicht beabsichtigt, daß diese ihre allgemeine Angabe auf den besonderen Fall Anwendung fände, denn es handelt sich ja, streng ge-

nommen, nicht um eine Siedepunkts-, sondern Rückstandsbestimmung. In der Beschreibung der Destillationsprobe auf Cassiaöl wird die erforderliche Geschwindigkeit aber nicht ausdrücklich genannt, es ist also erklärlich, wenn der Analytiker im Zweifelsfalle die allgemeine Beschreibung als Richtschnur wählt. Damit handelt er aber falsch. Der Hauptbestandteil des Cassiaöls, Zimtaldehyd, ist bei Luftdruck nicht unzersetzt destillierbar. Die Stärke der Verharzung richtet sich nach der Dauer des Erhitzens. Ich habe Destillationsversuche an ein und demselben Cassiaöl mit der im „Gildemeister“, Band II, Seite 449, beschriebenen Apparatur durchgeführt und dabei lediglich die Destillationsdauer variiert. Das Ergebnis waren Rückstandsmengen, welche zwischen 6 % und 30 % schwankten. Auch frisch mit Wasserdampf rektifiziertes, also völlig harzfreies Öl liefert veränderliche Rückstandsmengen. Sie sind um so geringer, je schneller destilliert wurde. Man ersieht, diese alteingeführte Probe, welche in den Zeiten der groben Verfälschung des Cassiaöles mit Kolophonium so ausgedehnten Dienst tat und die auch heute, bei veränderten Verhältnissen, immer noch als unerlässliches Requisit jeder Cassiaöluntersuchung gilt, will gehandhabt sein. Sie arbeitet nur dann zuverlässig, wenn möglichst schnell, d. h. ohne Rücksicht auf die Kondensationsfähigkeit des Kühlers, den man ja nach Belieben verlängern kann, destilliert wird.

Ich wende mich nun einem chemischen Untersuchungsverfahren, und zwar der Bestimmung der Verseifungszahl zu, für die ja ausschließlich alkoholische halbnormale Kalilauge benutzt wird. Die üblichen Angaben gewährleisten im allgemeinen sicheres Arbeiten, im besonderen aber herrschen Unstimmigkeiten bei Fällen, wo es sich um schwer verseifbare oder stark esterhaltige Substanzen handelt. Recht schwer verseifbar sind die praktisch wichtigen Valerianate des Menthols und Borneols. Schimmel & Co. haben in ihrem Bericht vom Oktober 1917, Seite 93, über dieses Thema eine interessante Abhandlung gebracht, aus der das Wesentliche ersichtlich ist. Danach muß man 1,5 g reines Menthylisovalerianat 6–8 Stunden mit 60 ccm  $\frac{2}{10}$  n-Kalilauge kochen, wenn man allen Ester verseifen will. Vergleichen wir damit die Charakteristik, welche das Ergänzungsbuch des deutschen Arzneibuches seinem „Menthylvalerianat“ gibt: Es soll ein Gemisch von ungefähr einem Teil Menthol mit zwei Teilen Isovaleriansäurementhyl-ester sein, die Grenzen für das spez. Gewicht dieser Mischung sind mit  $d_{15} = 0,902$  bis  $0,908$ , und die der Esterzahl mit 155–170 benannt. Bedingung für letztere ist, daß 2 g Öl mit 30 ccm  $\frac{1}{2}$  n-Kalilauge 5 Stunden auf dem Drahtnetz zu lebhaftem Sieden erhitzt werden müssen. Nun hat eine nach dieser Vorschrift hergestellte Mischung von 30 % reinem Menthol mit 70 % reinem 100 % igen Menthylvalerianat wohl  $d_{15} = 0,9065$ , ergibt aber, nach obiger Forderung verseift, lediglich eine Esterzahl von etwa 134, entsprechend dem Gehalt von 57,5 % Valerianat. Der nach Vorschrift arbeitende Analytiker wird also diese Ware zurückweisen, obwohl sie einwandfrei hergestellt wurde. Abhalten davon könnte ihn vielleicht die Kenntnis der Schimmelschen Tabelle, sofern er nach ihr die Esterzahl  $169 = 69\%$  Valerianat findet. Gewähr für diese Haltung gibt es aber nicht. Der Fabrikant, welcher seine Ware unangefochten absetzen will, ist also gezwungen, wenn er loyal verfährt, den Valerianatzusatz zu erhöhen, damit auch nach der offiziellen Arbeitsweise die verlangte Esterzahl herauskommt. Das hat aber die Herabsetzung des Mentholgehalts auf etwa 15 % zur Folge, was gegen den Wortlaut der Mischungsvorschrift ist. Hier ist also Abhilfe nötig.

Auch die Analyse leicht verseifbarer Ester bereitet Schwierigkeiten, sobald der Estergehalt über ein gewisses Maß hinausgeht. In Frage kommen an Terpenalkoholen reiche ätherische Öle, deren Alkoholgehalt durch Acetylierung bestimmbar ist. Vor allem auch die Citronellöle, denn das in ihnen enthaltene Citronellal verhält sich beim Analysengang wie ein Terpenalkohol. In Band I des „Gildemeister und Hoffmann“ werden beim Kapitel „Acetylierung“ Anweisungen gegeben, wie ganz allgemein ein acetyliertes Öl verseift werden soll. Danach sind 1,5–2 g Öl mit 20 ccm  $\frac{1}{2}$  n-alkoholischer Kalilauge 1 Stunde lang auf dem Dampfbad zu erhitzen. Macht man sich klar, welche Mengen Lauge nach der Verseifung gegebenenfalls im Überschuß bleiben, so ergibt sich in bezug auf die Citronellöle ein Bild, zu welchem der nach Gildemeister und Hoffmann erforderliche Gehalt an Gesamtgeraniol als Hintergrund dienen soll. Er beträgt für gute Qualitäten des Ceylonöles 57 % und des Javaöles 85 %. Auf die niedrigst- und höchstzulässigen Mengen angewandten Öles ergibt sich folgender theoretischer Überschuß an  $\frac{1}{2}$  n-Kalilauge nach der Verseifung von:

I. 1,5 g	acetyliertem Ceyloncitronellöl	57%ig	20,0–11,1 ccm = 8,9 ccm
II. 1,5 g	„ Javacitronellöl	85%ig	20,0–12,8 ccm = 7,2 ccm
III. 2,0 g	„ Ceyloncitronellöl	57%ig	20,0–14,8 ccm = 5,2 ccm
IV. 2,0 g	„ Javacitronellöl	85%ig	20,0–17,0 ccm = 3,0 ccm

Meine Erfahrungen gehen nun dahin, daß der Alkaliüberschuß mit Sicherheit nur im Falle I genügt. Auch zweistündige Verseifung ändert nichts Wesentliches. Eine gewisse Unsicherheit bringt außerdem der Umstand, daß die Mengen Spiritus, in welchen das zu verseifende Öl vor Zugabe der Lauge gelöst werden soll, nicht festgelegt ist. Unerfahrene Analytiker tun darin gern zu viel. Aber auch abgesehen davon, bleibt die Alkalinität reichlich niedrig. In solchen Verseifungslaugen kann man als verdächtiges Zeichen häufig den Geruch nach Essigester beobachten. Ist er vorhanden, dann lohnt es sich, ebenso wie in jedem anderen Zweifelsfalle, die Verseifung mit soviel Kalilauge zu wiederholen, daß letzten Endes ein Überschuß von mindestens 8–10 ccm verbleibt. Als Ergebnis wird man zumeist die Feststellung buchen können, daß vorher der Estergehalt um 5–10 % zu niedrig ermittelt wurde. Besitzt man schon vor der Verseifung einen ungefähren Anhalt über den Estergehalt eines Öles, rate ich, sofort soviel Kalilauge vorzulegen, wie erforderlich erscheint, den oben genannten Überschuß mindestens zu sichern. Auf diese einfache Weise ist manche Fehl-analyse vermeidbar.

Mit diesen Beispielen soll es sein Bewenden haben. Meine Bemerkungen haben ihren Zweck erfüllt, wenn es ihnen gelingt, einen Beitrag zur Beseitigung von Mißverständnissen, Verdruß und Geldverlusten geleistet zu haben.

[A. 181.]

## Kaliumpermanganatverbrauch, Chlorzahl und Chlorgasbindungsvermögen des Wassers.

Von W. OLSZEWSKI.

Laboratorien der städt. Wasserwerke, Dresden.

(Eingeg. 30. Juni 1926.)

Bei den Untersuchungen über die Oxydierbarkeit des Wassers werden nach dem Verfahren von Kubel-Tiemann<sup>1)</sup> (mit Kaliumpermanganatverbrauch in

<sup>1)</sup> Vgl. Ohlmüller und Spitta: Die Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers, Berlin 1921, S. 108.

schwefelsaurer Lösung) und nach dem Verfahren von Froboese<sup>2)</sup> (mit Javellescher Lauge in alkalischer Lösung) die Wässer mit dem Oxydationsmittel 10 Minuten gekocht. Durch das Kochen findet ein weitgehender Angriff der organischen Stoffe des Wassers statt. Die Verfahren geben Aufschluß über die organischen Stoffe des Wassers. Sie geben aber keinen Anhalt für die Mengen des anzuwendenden Chlors bei der Desinfektion von Wasser mit Chlorgas. Hierzu eignen sich die Verfahren der Feststellung des Chlorbindungsvermögens, die ohne Kochen ausgeführt werden. H. Bruns<sup>3)</sup> gibt einen Überschuß Chlor zu einem Liter des zu behandelnden Wassers und titriert nach 10 Minuten langer Einwirkung nach Zugabe von Jodkalium und Stärkelösung mit  $\frac{1}{100}$  n-Natriumthiosulfatlösung zurück. W. Olszewski<sup>4)</sup> mißt in einer Reihe von Standzylindern oder Colorimeterröhren 200–500 ccm Trink- oder Brauchwasser ab und setzt eine steigende Tropfenzahl eines Chlorwassers von bestimmtem Gehalt (z. B. 1 Tropfen = 0,01 mg Cl) hinzu. Nach 5 Minuten langer Einwirkung wird eine bestimmte Menge Benzidinlösung nach Raschig<sup>5)</sup> zugegeben (die erforderliche Anzahl Kubikzentimeter Benzidinlösung wird durch Titration der gleichen bei der Bestimmung angewendeten Wassermenge mit  $\frac{1}{2}$  n-Salzsäure nach Zusatz von Methylrot bis zur schwachen Rötung bestimmt\*). Der Zylinder, in dem nach Benzidinzusatz eine geringe blaugrüne Färbung entsteht, zeigt das Ende der Chlorbindung des Wassers an. Sie wird für 1 l Wasser angegeben.

Die Bestimmung des Kaliumpermanganatverbrauches und der Chlorzahl können zur Charakteristik der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe und für eine Beurteilung des Wassers herangezogen werden.

Elmanowitsch und Zaleski<sup>6)</sup> haben eingehende Studien über den Einfluß verschiedener Faktoren auf die „Chlorkapazität“ (ermittelt durch 10 Minuten langes Kochen der Wasserprobe mit Chlorkalklösung und Kalkwasser) gemacht. Die Größe der Chlorkapazität und des Kaliumpermanganatverbrauches geht nur solange einigermaßen parallel, als das Wasser keine Eiweißzerfallprodukte (z. B. Harn) enthält. Ist dies der Fall, dann steigt die Chlorkapazität unverhältnismäßig viel höher, als die Oxydierbarkeit durch Kaliumpermanganat. Im Gegensatz hierzu steigern dem Wasser zugesetzte Kohlehydrate sehr stark den Kaliumpermanganatverbrauch, aber nur wenig die Chlorkapazität. Froboese<sup>2)</sup> hat zuerst das Verfahren nachgeprüft und etwas vereinfacht. Für den Ausdruck Chlorkapazität hat er Chlorzahl vorgeschlagen.

Froboese empfiehlt stets neben dem Kaliumpermanganatverbrauch auch die Chlorzahl zu bestimmen, da beide Bestimmungen sich ergänzen und durch die Chlorzahl selbst gering verschmutzte Wässer besser und sicherer gekennzeichnet werden als durch den Permanganatverbrauch. Dieser zeigt im Gegensatz zur Chlorzahl geringe Mengen von Eiweißabbauprodukten nicht an.

K. Keiser<sup>7)</sup> hat die Ergebnisse vergleichender Untersuchungen über den Kaliumpermanganatverbrauch

<sup>2)</sup> Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamt. 52, 211 [1920]. Vgl. auch Ohlmüller und Spitta, S. 113.

<sup>3)</sup> Gas- und Wasserfach. 65, 713 [1922].

<sup>4)</sup> Ch. Ztg. 649 [1923].

<sup>5)</sup> Z. ang. Ch. 16, 818 [1903] und 19, 331 und 334 [1906].

<sup>6)</sup> Bei harten Wässern darf nur wenig Benzidinlösung genommen werden, da sonst eine Sulfatausscheidung erfolgt. Den Rest der erforderlichen Säure gibt man in Form von  $\frac{1}{2}$  n Salzsäure hinzu.

<sup>7)</sup> Zeitschrift für Hygiene. 78, 461.

<sup>8)</sup> Gas- und Wasserfach. 69, 40 und 65 [1926].