

letzterer kann das von uns gewonnene Produkt identisch sein. Wir beziehen somit die Abweichung zwischen Jodzahl und Rhodanzahl auf Linolsäure und erhalten unter Anwendung der früher geschilderten Rechnungsweise die in der Tabelle angeführten Werte für die Prozentgehalte an Ölsäure und Linolsäure bzw. deren Glyceriden.

Ein Hinweis darauf, daß in Kakaobutter Linolsäure vorkommt, findet sich in der älteren Literatur schon bei Benedikt und Hazura²⁴⁾. Nach Abschluß dieser Arbeit fanden wir, daß Hilditch und Lea²⁵⁾ jüngst in der Kakaobutter 2% Linolsäure nachwiesen.

In einfachster Weise gibt hier die gleichzeitige Bestimmung der Jodzahl und Rhodanzahl die Prozentgehalte an Ölsäure und Linolsäure an. Da das Unverseifbare nicht über 0,5% betrug, können die ursprünglichen Fette direkt benützt werden; der hierdurch bedingte Fehler liegt innerhalb der Fehlergrenzen der verwandten Methoden. In der Forderung, daß die Dis-

²⁴⁾ Monatsh. Chem. 10, 353 [1889].

²⁵⁾ Chem. Ztrbl. 1928, II, 1339. Vgl. auch Armstrong und Allen, Journ. Soc. chem. Ind. 43, 216.

crepanz zwischen Jodzahl und Rhodanzahl zwei bis vier Einheiten, der Prozentgehalt an Ölsäure 34–38, an Linolsäure 2–5 (beides als Glycerid berechnet) betragen soll, liegt eine beträchtliche Verschärfung der Reinheitsprüfung der Kakaobutter. Die natürlichen Schwankungen in der Zusammensetzung der Kakaobutter bedeuten aber eine Erschwerung der analytischen Prüfung für den Fall des Zusatzes kleiner Mengen von Fremdfetten. Nehmen wir z. B. ein Präparat, das mit der Jodzahl 38 und der Rhodanzahl 34 an der oberen Grenze des Erlaubten liegt, so lassen sich etwa 8% eines Cocosöles (der J.-Z. 9 und der Rh.-Z. 8) zusetzen, ohne daß die unteren Grenzen unterschritten werden; unter Berücksichtigung der Jodzahlen allein könnte rund die doppelte Menge Cocosfett als Verfälschung genommen werden. Um bei dem Zusatz kleiner Mengen von Fremdfett zum Ziel zu kommen, muß eine Anreicherung der ungesättigten Bestandteile erfolgen, und zwar zweckmäßig unter Verwendung einer bei den Glyceriden der Fette unterschiedlichen physikalischen Eigenschaft, der Löslichkeit. Über eine derartige Methode wird in einer der nächsten Mitteilungen berichtet werden. [A. 35.]

Schnelle Wasserbestimmung in Trockenbraunkohle für Brikettfabriken.

(Ergebnisse eines Preisausschreibens.)

Von Dr. phil. ALFRED FABER, Leipzig.

(Eingeg. 18. März 1929.)

Der Wassergehalt der Trockenbraunkohle ist für die Brikettbeschaffenheit von außerordentlicher Bedeutung. Um durch laufende genaue Überwachung der Trocknung unerwünschte Unregelmäßigkeiten bei der Brikettfabrikation zu vermeiden und gegebenenfalls schnell in den Trocknungsvorgang eingreifen zu können, ist eine rasche, aber genaue Feuchtigkeitsbestimmung in der zur Brikettierung kommenden Trockenbraunkohle erwünscht. Die bisherigen Verfahren zur Feuchtigkeitsbestimmung in Brennstoffen beanspruchen zu lange Zeit. Für obige Betriebsuntersuchungen ist zuerst erforderlich, daß eine einfache, leicht handhabbare Wasserbestimmung auch in kürzester Zeit brauchbare Ergebnisse erzielt. Billige Apparatur und Dauerhaftigkeit sind notwendig, da die Bestimmungen von nicht besonders vorgeschulten Kräften ausgeführt werden.

Im Frühjahr 1928 veranlaßte der Deutsche Braunkohlen-Industrie-Verein gemeinsam mit den Braunkohlen-Syndikaten ein Preisausschreiben über einen Apparat zur Schnellbestimmung des Wassergehaltes von Braunkohle für den genannten Zweck¹⁾. Das Verfahren sollte auf Trockenbraunkohle von 5–25% Feuchtigkeitsgehalt anwendbar sein bei einem Probegewicht von 20 g zur Vermeidung von Fehlern bei Probenahme und Einwaage; die Versuchsdauer sollte 5 Minuten und die Ergebnisse durften $\pm 0,5\%$ der Kontrollanalyse mit Xylol nicht überschreiten. Insgesamt standen für die Lösungen 6000 RM. zur Verfügung; bis zum 1. 10. 1928 waren 57 Bewerbungen eingegangen, wovon 9 in die engere Wahl genommen und im Dezember v. J. im Physikalischen Institut der Bergakademie Clausthal praktisch vorgeführt wurden.

Den ersten Preis erhielt das Frankfurter Forschungsinstitut für Getreidechemie G. m. b. H. Das Verfahren beruht auf der Messung

der Dielektrizitätskonstanten (DK). Die elektrostatische Wechselwirkung zweier elektrisch geladener Körper, z. B. Metallplatten, hängt von der Natur des zwischen ihnen befindlichen Mediums ab.

Die Dielektrizitätskonstante des Vakuums bezeichnet man mit 1. Die DK von trockener Luft und trockenen Gasen weicht nur sehr unbedeutend von diesem Werte ab, und kann ebenfalls gleich 1 gesetzt werden. Die DK der meisten festen und flüssigen Stoffe liegen zwischen etwa 1–10, und nur wenige Körper, darunter Wasser, besitzen eine wesentlich höhere DK. Bei der Braunkohle wie bei zahlreichen anderen Körpern liegt der Fall nun so günstig, daß alle ihre Einzelbestandteile mit Ausnahme des Wassers relativ niedrige, nur wenig voneinander abweichende DK haben, so daß das Wasser mit seiner ungewöhnlich hohen DK von 81 je nach seiner Menge den dielektrischen Wert des Mischkörpers sehr stark und eindeutig beeinflusst. Wird z. B. Braunkohle mit wechselndem Wassergehalt untersucht, so werden sich die dielektrischen Meßwerte der verschiedenen feuchten Proben fast ausschließlich in Abhängigkeit von ihrem Wassergehalt verändern²⁾. Die elektrostatische Kapazität des Kondensators wird am einfachsten mit der Wheatstoneschen Brücke ermittelt. Der eigentliche Meßapparat besteht aus einem Kasten, dessen Vorderwand als Schalttafel ausgebildet ist, mit einem empfindlichen Zeigerinstrument, einem Skalendrehknopf, einer Kontrollampe und einer Stromschaltvorrichtung. Die Bestimmung dauert etwa eine Minute; eine selbsttätige Aufzeichnung und Fernübertragung der gefundenen Wassergehalte ist möglich. Die Übereinstimmung mit der Xylol-Destillation war befriedigend.

Mit dem zweiten Preis wurde die Lösung von Bergwerksdirektor Trauthwein ausgezeichnet. Sein Verfahren beruht auf der Messung der in der untersuchten

¹⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 32 [1929] u. 41 [1928], H. 21, S. 10 des Anzeigenteils. Hirz, Braunkohle 28 [1929], H. 6.

²⁾ Dr. Bielenberg u. D. Zdralek: „Studien über das dielektrische Verhalten von Braunkohle und seine Beziehung zum Wassergehalt der Kohle“, Braunkohle 1929, 41.

Kohlenprobe enthaltenen, in einem elektrisch beheizten Gefäß verdampften Wassermenge. Der Apparat (Näheres siehe bei Hirz l.c.) besteht aus einem geschlossenen, innen mit elektrischen Heizkörpern versehenen Metallzylinder, in dessen Hohlraum ein in sich geschlossener, drehbarer Kupferzylinder lagert. Die zu untersuchende Kohle wird in dem inneren Zylinder erhitzt, der sich dabei entwickelnde Wrasen in einem Kühler niedergeschlagen und das Verdichtete im Meßgläschen gemessen. Die ganze Vorrichtung ist auf einem Rädergestell befestigt, unempfindlich, leicht und gefahrlos zu bedienen. Die Zeitdauer der Wasserbestimmung beträgt etwa 5—5½ Minuten mit einer Einwaage von 20 g.

Die dritte Lösung von Dr. Kubierschky, Eisenach, stützt sich auf die Wasserbestimmung durch Xylol-Destillation, verwendet aber statt Xylol Amylalkohol oder Mischungen von Amylalkohol mit Paraffinöl, wodurch Siedeverzüge, Zeitverlust und Ungenauigkeit vermieden werden. Aus der Menge des überdestillierten Wassers kann die Kohlefeuchtigkeit leicht berechnet werden. Der Apparat besteht aus einem flachbodigen Kolben mit angeschliffenem Kühler, einer zweckentsprechend geteilten Vorlage und einer elektrischen Heizplatte. Für Abwägen, Abtreiben und Ablesen waren 9—10 Minuten erforderlich; die Genauigkeit und Zuverlässigkeit erreicht die Xylolmethode. Der allgemeinen Verwendung der Arbeitsweise im Betrieb steht der Umstand entgegen, daß Amylalkohol auf die Atmungsorgane einwirkt.

Den vierten Preis erhielt Dr. Müller, Böhlen, dessen Verfahren auf Behandlung der Kohlenprobe mit Essigsäure und Bestimmung des Wassergehaltes durch Titration mit Natronlauge beruht. 10 g Kohle werden mit 40 ccm Essigsäure versetzt, genau zwei Minuten lang geschüttelt und das Gemisch Kohle-Essigsäure sodann filtriert, vom Filtrat 5 ccm abgemessen, und die Essigsäure mit Phenolphthalein bis zum Farbumschlag zurücktitriert. Die Durchführung einer Bestimmung beansprucht 9 Minuten. Das Verfahren erscheint für

rohen Fabrikbetrieb zu fein, und die Meßgeräte sind sehr zerbrechlich.

Der fünfte Preis wurde der Arbeitsweise der Privatdozenten Dr. Fischbeck und Dr. Einecke, Tübingen, zugesprochen. Die zerkleinerte Probe wird mit kaltem Eisessig geschüttelt, und in einer kleinen Probe abgesaugter Flüssigkeit das Verhältnis Wasser zu Essigsäure durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt. In Einzelausführung zerfällt die Bestimmung in das Abwägen der Probe, Zufließenlassen von 20 ccm Eisessig, zwei Minuten schütteln, Absaugen durch Glasfiltertiegel, Überdestillieren in ein Leitfähigkeitsgefäß und Messung der Leitfähigkeit. Bei der praktischen Ausprobung wurden 8½ Minuten benötigt; das Verfahren dürfte in erster Linie für das Laboratorium in Betracht kommen.

Außerhalb des Preisausschreibens führten Dr. Rössiger und Dr. Becker eine durch große Einfachheit, kurze Bestimmungsdauer und gute Übereinstimmung ausgezeichnete Arbeitsweise vor. Sie benutzen die Wärmetönung, die beim Schütteln einer abgewogenen Braunkohlenmenge mit konzentrierter Schwefelsäure eintritt. In ein einfaches Rundkölbchen von 100 ccm Inhalt werden 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingefüllt, dazu 5 g zerriebene Braunkohle gegeben, der mit einem Thermometer versehene Gummistopfen eingesetzt und unter ständigem leichtem Schütteln des Kölbchens der Temperaturanstieg auf $\frac{1}{10}^{\circ}$ genau verfolgt. Aus dem Temperaturanstieg und einer vorher aufgestellten Eichkurve ergibt sich der gesuchte Wassergehalt der Probe.

Die geschilderten Arbeitsweisen erfüllen den mit dem Preisausschreiben verfolgten Zweck, ein Schnellbestimmungsverfahren des Wassergehaltes von Trockenbraunkohle zu finden, vollkommen. Die gestellten Bedingungen an Schnelligkeit der Bestimmung, Einfachheit der Apparatur und Genauigkeit der gefundenen Wassergehalte von $\pm 0,5\%$ der Xyloldestillation für den gewollten Zweck sind erreicht. Welche der angeführten Bestimmungsarten sich in der Praxis der Brikettfabriken dauernd einführen wird, bleibt abzuwarten. [A. 47.]

Das Chemie-Studium im Sommersemester 1928 nach der amtlichen Statistik

Von Prof. Dr. Heinrich Biltz, Breslau.

Dr. Scharf¹⁾ hat den zu Anfang November v. J. erschienenen Band der Deutschen Hochschulstatistik über das Sommersemester 1928 auf die die Chemie betreffenden Angaben hin bearbeitet. Diese Statistik besitzt nicht entfernt die ausreichende Zuverlässigkeit. Zweck dieser Zeilen ist eine Warnung vor allen die Chemie betreffenden Sonderangaben der Statistik und vor der Anwendung, die Dr. Scharf macht.

Vor mehreren Jahren hat der Verein deutscher Chemiker es für nötig gehalten, vor dem Chemiestudium zu warnen. Diese Warnung hat einen unerwartet großen Erfolg gehabt²⁾. Der Nachwuchs ist in einem Maße zurückgegangen, daß es zur Zeit Schwierigkeiten bereitet, den Anfragen nach Assistenten und Chemikern für die Industrie zu entsprechen; und mit Sicherheit wird in etwa drei Semestern eine große Not um Chemiker bestehen. Mit diesen meinen Erfahrungen decken sich die Erfahrungen anderer Institutsleiter.

Dem widerspricht die Tabelle 3 der Scharfschen Arbeit. Nach ihr stehen über 40% aller Studierenden der Chemie in den ersten sechs Semestern und über ein Viertel in den ersten drei Semestern.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 42, 127 [1929].

²⁾ Vgl. dazu die Ausführungen von Prof. Eucken, Ztschr. angew. Chem. 41, 540 [1928].

Der Fehler liegt darin, daß die Zahl der Chemiker in der Hochschulstatistik gar keine reelle Bedeutung besitzt. Als Chemiker sind zahlreiche Studierende mitgezählt, die etwas Chemie studieren, aber nicht Chemie als Fach bis zum Abschlusse betreiben wollen. Das gilt zumal für Naturwissenschaftler, die Oberlehrer werden wollen, und die auf die Anfrage der Zählkarte nach ihrem Hauptfache willkürlich eines der Fächer, in denen sie als „Hauptfach“ geprüft werden wollen, nennen. Von den Naturwissenschaftlern, die Chemie für ihre Prüfung als eines der Hauptfächer benutzen, wird somit ein gewisser, aber zufälliger Bruchteil den Chemikern zugezählt. Die so zustande gekommene Summe stellt somit weder die Zahl der studierenden Fachchemiker dar noch entspricht sie der Summe von ihnen und den Naturwissenschaftlern, die Chemie als eines ihrer „Hauptfächer“ studieren.

Dr. Scharf ist das nicht entgangen. Aus seiner Tabelle 7 ergibt sich, daß kaum zwei Drittel seiner Studierenden der Chemie als Chemiker in die Industrie gehen wollen. Von rund 450 ist angegeben, daß sie in den Lehrberuf treten wollen. Außerdem sind genannt: Ärzte, Beamte, Apotheker, Landwirte usw. Trotzdem legt Dr. Scharf die Bruttozahlen seinen Schlüssen zugrunde.

Eine bessere Quelle für die Wahl des Chemiestudiums liefert Heft 24 der Berichte des Verbandes der Laboratoriumsvorstände in einer Zusammenstellung der Zahlen ausgestellter