

Kurve III gibt die Titration eines nicht gereinigten Alkohols wieder. Hier wurden ebenfalls 50 cm³ Alkohol mit derselben Natronlauge wie oben titriert, jedoch nicht unter Stickstoffatmosphäre. Das erste Kurvenstück DE, bedingt durch die Neutralisation der im Alkohol enthaltenen Essigsäure und Kohlensäure, ergibt hier, wie

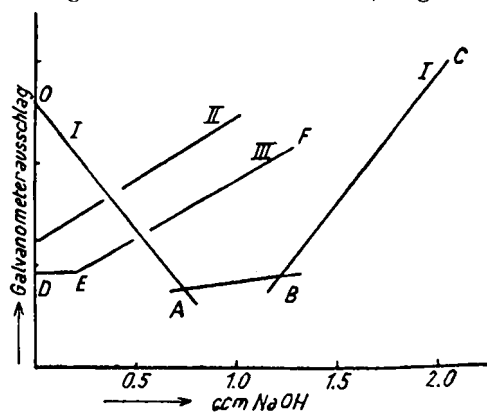


Abb. 2.

aus der graphischen Darstellung sofort ersichtlich ist, beträchtliche Fehler; der Laugenverbrauch beträgt etwa 0,2 cm³. Zur Neutralisation von 20 mg Caprinsäure ist rund 1 cm³ Natronlauge erforderlich; durch die im Alkohol enthaltenen Säuren zusammen mit dem Einfluß der Luftkohlensäure würde sich in dem angenommenen Falle ein Fehler von etwa 20% ergeben.

Nachdem die Fettsäure mit Alkohol quantitativ in das Leitfähigkeitsgefäß übergeführt worden ist, wird noch $\frac{1}{2}$ bis 1 cm³ $\frac{1}{10}$ Salzsäure hinzugefügt. Es läßt sich nämlich bei der Extraktion nicht ganz vermeiden, daß Spuren von Salzsäure vom Extraktionsmittel aufgenommen werden, deren Menge jedoch etwas vermehrt werden muß, damit der erste Teil der Titrationskurve exakt gezeichnet werden kann.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, wurden bekannte Mengen verschiedener Fettsäuren mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen pro Molekül angewandt. Diese höheren Fettsäuren waren alle in besonders sorgfältiger

Weise wiederholt gereinigt worden und als chemisch rein anzusehen. Proben von ihnen wurden abgewogen und in Natronlauge gelöst. Die Lösung wurde dann mit Salzsäure extrahiert. Der Titer der methylalkoholischen Natronlauge war mit Salzsäure bekannter Normalität konduktometrisch eingestellt. Es ergaben sich ausnahmslos zufriedenstellende Werte, von denen einige in der folgenden Tabelle angeführt sind.

Art der Fettsäure	Eingewogene Menge Fett-säure mg	Laugenverbrauch		Differenz in Prozenten
		gefunden ccm	berechnet ccm	
Caprinsäure	13,76	0,76	0,765	—0,65
$C_9H_{17}COOH$	17,2	0,96	0,961	—0,10
	34,4	1,92	1,922	—0,10
Laurinsäure	12,0	0,57	0,575	—0,87
$C_{11}H_{21}COOH$	20,0	0,95	0,958	—0,84
	30,0	1,43	1,438	—0,55
Stearinsäure	8,0	0,27	0,271	—0,37
$C_{17}H_{33}COOH$	8,0	0,27	0,271	—0,37
	15,0	0,51	0,508	+0,39

Wie man sieht, lassen sich nach diesem Verfahren recht kleine Mengen von Fettsäuren noch recht gut quantitativ bestimmen. Es ist deutlich zu bemerken, daß sich der unvermeidliche Verlust mit wachsender Fettsäuremenge und mit steigendem Molekulargewicht der Fettsäure verringert. Das letztere liegt wohl daran, daß sich die Verteilung der Fettsäure zwischen Wasser und Petroläther immer mehr zugunsten des Petroläthers verschiebt, je größer die Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül der Fettsäure wird.

Von besonderem Vorteil dürfte die mitgeteilte Methode namentlich bei Bestimmungen wertvollerer Substanzen, ferner bei dunklen Fetten sein, die nach Hold e*) mit Alkaliblauf 6B oder Thymolphthalein als Indikator titriert werden, da bei gefärbten Lösungen der Umschlagspunkt nur schwer zu erkennen ist. [A. 74.]

*) Hold e, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 25, 73 [1918].

Eine Schnellmethode zur Prüfung von Salben und Chemikalien auf Quecksilber.

Von ELISABETH TORNOW.

Bayer. Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz, München.

(Eingeg. 1. Juli 1932.)

Durch Zufall wurde Verf. darauf aufmerksam, daß die Salbe „Kernin“ Quecksilber enthält. Diese Salbe trug nur die Bezeichnung „schützt vor Sonnenbrand“ und hatte auf der Packung keinen weiteren Vermerk, der auf einen Quecksilbergehalt hinwies. Verschiedene Prüfungen auf Quecksilber führten dazu, eine schnelle Methode auszuarbeiten, die nebst Vorbereitung nur einige Minuten erfordert. Die ausgeführten Versuche stützen sich auf die bekannte Oxydation des Aluminiums durch Quecksilberverbindungen. Bei dieser Methode wirkt die Anwesenheit anderer Schwermetalle oder organischer Substanzen nicht störend, wenn die durch Amalgambildung erfolgende Oxydation des Aluminiums in einer geeigneten Lösung stattfindet¹⁾.

Als Substanz, welche die Oxydation unter allen Umständen schnell und einwandfrei ermöglicht, fand Verfasserin Natriumthiosulfat. Die Erklärung dafür ist in der Analogie der Fällbarkeit der Metalle durch Schwe-

felwasserstoff und der durch den elektrischen Strom zu suchen, denn bei der Bildung von Aluminiumamalgam handelt es sich um eine galvanische Abscheidung des Quecksilbers an einer eintauchenden Aluminiumfolie. Bei einer Lösung von Kernin in thiosulfathaltiger Kalilauge läßt sich deutlich beobachten, wie im Moment des Eintauchens der Aluminiumfolie eine Spaltung des Thiosulfats erfolgt. Die vorher fast farblose, etwas milchig getrübe Lösung wird sofort hellbraun gefärbt; auch der dabei entstehende Schaum nimmt diese Farbe an und kann auf der obersten Schicht sogar schwarzbraun werden. Außerdem tritt gleichzeitig deutlicher Schwefelwasserstoffgeruch auf. Dieser durch Katalyse bewirkte Zerfall des Thiosulfats kann in einfachster Weise wie folgt formuliert werden: $Na_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow H_2S + Na_2SO_4$. Daß intermediär eine Fällung als Quecksilbersulfid erfolgt, geht aus einer manchmal am oberen Rande entstehenden geringen schwarzen Abscheidung hervor. Die eben geschilderten Begleiterscheinungen wechseln je nach der Art der vorliegenden Quecksilberverbindung; sie sind von der Anwesenheit anderer Ionen abhängig, durch welche sie stark beeinflusst werden können.

¹⁾ E. Schmidt u. E. Tornow, Chem.-Ztg. 1932, 187 u. 206. E. Schmidt u. E. Tornow, Fortschr. d. Landwirtsch. 1932, H. 2, S. 40.

Beschreibung der Methode:

Von der Salbe wird 0,1 g in ein kurzes Reagensglas von etwa 10 cm Länge und normaler Weite mittels eines Glasstabes eingewogen, indem die Salbe möglichst bis auf den Boden des Gläschens gebracht wird. Dazu werden 2 cm³ 5%ige Kalilauge und 2 cm³ 25%ige Natriumthiosulfatlösung (= 0,5 g Na₂S₂O₃) zugesetzt und über einer kleinen Flamme etwa ½ min erhitzt. Sobald die Flüssigkeit siedet, wird das Reagensglas aus der Flamme entfernt und ein 12 cm langer, 5–6 mm breiter Streifen einer 0,2–0,3 mm starken Aluminiumfolie eingetaucht. Hierbei schäumt die Lösung stark auf, und der Schaum steigt bis zum Rande des Gläschens; es ist daher angebracht, dieses in einem Reagensglashalter zu befestigen. Wenn das Schäumen nachläßt, wird das Reagensglas wieder schwach erwärmt. Im ganzen soll die Aluminiumfolie etwa ¼ min in der Lösung und möglichst auch im Schaum bleiben. Dann wird sie daraus entfernt, mit Wasser abgespült und mit einem trockenen Tuch abgewischt. Dabei überzieht sich das vorher blanke Aluminium bei Anwesenheit von Quecksilber mit einer weißen Schicht von Aluminiumoxyd, die gewöhnlich etwas aufgeraut ist. Sind größere Quecksilbermengen anwesend oder bleibt die Folie zu lange in der Lösung, so ist der untere eingetauchte Teil später grau gefärbt, der obere, nur vom Schaum benetzte dagegen weiß.

Die Graufärbung rührt davon her, daß eine reichlichere Quecksilbermenge oder längere Einwirkung von Quecksilber auf Aluminium eine stärkere Amalgambildung hervorruft und das Aluminium beim Abwischen der obersten Amalgamschicht von einer Mischung aus Amalgam und Oxyd bedeckt ist. Verdünnte Amalgame, also solche, die nur wenig Quecksilber enthalten, neigen stärker zur Oxydation, und das in diesem Falle rein weiße Oxyd wächst oft in charakteristischer Weise aus dem Aluminium heraus. Ist kein Quecksilber vorhanden, so bleibt die Aluminiumfolie blank; wirkt aber die stark alkalische Lösung zu lange auf das Aluminium ein, so wird es an dem eingetauchten Teil durch Bildung von Aluminat etwas heller und matter. Es ist zwar mit dem mehr oder weniger voluminösen, anfangs immer weißen, später manchmal grau werdenden Oxyd keine Verwechselung möglich; da aber ¼ min für den Nachweis genügt, ist es unnötig, das Aluminium länger als ¼ bis ½ min in der Lösung zu lassen. Die durch Quecksilber erfolgende Oxydation des Aluminiums ist stets deutlich erkennbar und mit einer etwaigen Aluminatbildung bei Abwesenheit von Quecksilber nicht zu verwechseln.

Nachdem mit dem beschriebenen Verfahren Quecksilber in Kernin festgestellt war, wurden noch verschiedene andere Salben in der gleichen Weise untersucht; Öle und ähnliche Stoffe können ebenso geprüft werden. Außer in Kernin und zwei medizinischen Quecksilber-

salben trat die Oxydation des Aluminiums bei keinem der untersuchten Präparate ein.

Tabelle 1.

Name der Salbe	Aluminium	Quecksilber
1. Cuticura Ointment	—	—
2. Eucutol 3 Hauttonicum	—	—
3. Kernin-Sonnenbrandcreme	oxydiert	vorhanden
4. Litinsalbe (Einreibemittel)	—	—
5. Marylan-Hautcreme	—	—
6. Mouson-Creme	—	—
7. Nivea-Creme	—	—
8. Quecksilber-Präcipitatsalbe	oxydiert	vorhanden
9. Unguentum herbale Obermeyer	—	—
10. Unguentum hydrargyrum ciner.	oxydiert	vorhanden
11. Winter's Hautsalbe Combustin	—	—

Da in den zur Zeit gebräuchlichen Saatbeizmitteln des Handels mit wenigen Ausnahmen Quecksilber enthalten ist, wurden verschiedene Saatgutbeizen gleichfalls auf die oben beschriebene Weise, die sich auch für jedes beliebige Salz bzw. jede Lösung anwenden läßt, geprüft. Es braucht nur eine kleine Menge der Substanz, etwa 0,02 g oder noch weniger, verwendet zu werden, da der Nachweis sehr empfindlich ist. Thiosulfat und Kalilauge werden im gleichen Verhältnis wie oben zugesetzt. Aus Tabelle 2 ist, soweit bekannt, ersichtlich, in welcher Form das Quecksilbersalz in den untersuchten (zum Teil heute nicht mehr im Handel befindlichen) Beizmitteln vorliegt. Daraus geht hervor, daß die Art der Verbindung, ob anorganisch oder organisch, ebenso wie andere Metalle bei der Untersuchung keine Rolle spielt.

Tabelle 2.

A. Naßbeizen: 0,02 g	Charakteristischer Bestandteil	Aluminium
1. Agfa-Saatbeize	Hg-Verbindung	oxydiert
2. Germisan	Cyanmercurikresol	oxydiert
3. Gerstenfusariol	Hg-Verbindung	oxydiert
4. Roggenfusariol	HgCl ₂	oxydiert
5. „Saatbeize für Roggen“	CuSO ₄ ÷ FeSO ₄	—
6. Segetan-Naßbeize	{ Silbercyanid : Kupferoxydammoniak	—
7. Sublimoform	HgCl ₂ ÷ Formalin	oxydiert
8. Weizenfusariol	HgCl ₂ ÷ CuSO ₄	oxydiert
9. Uspulun-Universal	{ Arsenverbindung ÷ Chlorphenolquecksilber	oxydiert
B. Trockenbeizen: 0,05 g		
1. Abavit B	Quecksilberjodid	oxydiert
2. Betanal	Hg-Verbindung	oxydiert
3. Ceresan	Hg-Verbindung	oxydiert
4. Hafer-Tillantint	frei von Hg und As	—
5. Porzol	Wismut-Kupferpräparat	—
6. Tillantin	Arsenverbindung	—
7. Tillantin-R	Hg-Verbindung	oxydiert
8. Trockenfusariol	Hg-Verbindung	oxydiert
9. Tutan	Quecksilber ÷ Kupferverb.	oxydiert

[A. 65.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Schweizerischer Verein analytischer Chemiker.

44. Jahresversammlung, Chur, 17./18. Juni 1932.

H. Mohler, Zürich: „Der spektroskopische Nachweis von Holundersaft in Wein.“

Diese Art der Verfälschung wird häufiger angewendet, als man vielleicht annimmt. Das schmutzige Violett des Holundersaftes schlägt bei geeigneter Säurekonzentration, die beim Wein hinlänglich vorhanden ist, in ein dem Wein täuschend ähnliches Rot um. Das Verfahren von Spaeth zum Nachweis fremder Farbstoffe im Wein führte zu keinem befriedi-

genden Ergebnis. Mittels der Absorptionsspektrophotometrie wurde eine geeignete Methode ausgearbeitet.

Auf Grund von Absorptionsspektren von Weißwein derselben Gegend, von Holundersaftlösungen sowie von Weißweinen mit variierten Holundersaftzusätzen und authentischen Rotweinen konnte stets der Nachweis der Verfälschung erbracht werden. —

H. Rehsteiner, St. Gallen: „Zum Colinachweis im Trinkwasser.“ —

G. Wiegner und Fr. Grünigen, Zürich: „Über die energetische Bewertung der Futtermittel auf Grund ihrer Fleischproduktion.“

Die klassische Stärkewerttheorie von O. Kellner hat nur den Fettansatz berücksichtigt. Die Verf. haben nun am In-